

THÈSE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND
(U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles - Recherche)

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

jean - paul GERMAIN

(attaché de recherche au C.N.R.S.)

ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS
DES MILIEUX FLUIDES MACROSCOPIQUEMENT ISOTROPES ET DANS LA
PHASE NEMATIQUE DES CRISTAUX LIQUIDES M.B.B.A. ET E.B.B.A.

Thèse soutenue le 14 mars 1977 devant la Commission d'examen

Président : M^{lle} G. BERTHET

Examineurs : M. P. ACKERMANN

M. H. BENOIT

M. BUI-AI

M. M. PTAK

M. J. P. RENARD

THÈSE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND
(U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles - Recherche)

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

jean - paul GERMAIN

(attaché de recherche au C.N.R.S.)

ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS
DES MILIEUX FLUIDES MACROSCOPIQUEMENT ISOTROPES ET DANS LA
PHASE NEMATIQUE DES CRISTAUX LIQUIDES M.B.B.A. ET E.B.B.A.

Thèse soutenue le 14 mars 1977 devant la Commission d'examen

Président : M^{lle} G. BERTHET

Examineurs : M. P. ACKERMANN

M. H. BENOIT

M. BUI-AI

M. M. PTAK

M.J.P. RENARD



U. E. R. des Sciences Exactes et Naturelles

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE :

DIRECTEUR (Recherche) : Monsieur ROCHE Guy

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie Organique
M. ROQUES Maurice	Géologie
M. LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale
M. RAOULT Gaston	Optique Physique Atomique et Moléculaire
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie Organique
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques Pures
Mlle BERTHET Ginette	Physique Electronique
M. LOISEAU Jean	Biologie et Physiologie Végétale
M. COMBE René	Physique du Solide et Cristallographie
M. de PUYTORAC Pierre	Zoologie
Mme AVAN Madeleine	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. DELOST Paul	Physiologie Animale
M. VIALARD André	Chimie Physique
M. KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre
M. COMBE Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. HENNEQUIN Paul	Mathématiques Appliquées
M. VINCENT Pierre	Volcanologie
M. VESSIERE Roger	Chimie Organique
M. BAILLAUD Lucien	Biologie et Physiologie Végétales
M. JOYON Louis	Biologie I. U. T. Clermont
M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. ISABELLE Didier	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. SOULAGE René	Géophysique
M. LEMAIRE Jacques	Chimie Physique
M. ACCARY André	Métallurgie C. U. S. T.

M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques Appliquées
M. MARTINET Pierre	Chimie Organique
M. ACKERMANN Patrick	Electronique Automatique C. U. S. T.
M. COURDUROUX Jean-Claude	Biologie et Physiologie Végétales
M. LARPENT Jean-Paul	Microbiologie Appliquée C. U. S. T.
M. THOMAS Jean	Optique Physique Atomique et Moléculaire
M. LEVY Philippe	Physique
M. GRAIN Jean	Zoologie et Biologie Cellulaire

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle DUCHER Suzanne	Chimie Organique
M. BATHIER Marcel	Physique du Solide et Cristallographie
M. CAPESTAN Michel	Chimie Minérale
M. FALGAS Maurice	Mathématiques Pures
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. ROCHE Jean	Physique I. U. T. Clermont
M. LENOIR Marcel	Mathématiques Pures
M. PRORIOL Joseph	Physique I. U. T. Montluçon
M. ROCHE Guy	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. TEMPIER Paul	Géologie
M. DUFAURE Jean-Pierre	Cytophysologie
M. FANGUIN René	Physique I. U. T. Clermont
M. COUSSEINS Jean-Claude	Chimie Minérale
M. NIGOND Jacques	Agronomie I. U. T. Clermont
M. VELLE Georges	Psychophysologie
M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques Pures
M. MIGNOT Jean-Pierre	Zoologie
M. DURAND Roger	Biochimie C. U. S. T.
M. LE Thanh Phong	Mathématiques Pures

MAITRES DE CONFERENCES

Mme BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques Pures
M. JEAN Claude	Physiologie Comparée et Endocrinologie
M. FONDEVILLE Jean-Claude	Biologie et Physiologie Végétales
M. BOILLAT Guy	Mathématiques Pures
M. CADORET Robert	Physique du Solide et Cristallographie

M. BESSERRE Daniel	Spectroscopie C. U. S. T.
M. LHOMME Jean	Chimie des Substances Naturelles C. U. S. T.
M. IMBAUD Jean-Pierre	Physique Electronique
M. MERCIER Michel	Physique I. U. T. Montluçon
M. AUSLENDER Alfred	Mathématiques Appliquées
M. GRAMAIN Jean-Claude	Chimie et Biochimie des Substances Naturelles
M. DUCATEAU Charles	Mathématiques Appliquées I. U. T. Clermont
M. HADDAD Labib	Mathématiques Pures
M. IRIGARAY Jean-Léon	Physique I. U. T. Clermont
M. BREGLIANO Jean-Claude	Génétique
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique C. U. S. T.
M. HUGON Lionel	Physique I. U. T. Montluçon
M. KORNPORST Jacques	Géologie
~~M. LE THAN PHONG~~	~~Mathématiques Pures~~
M. QUERROU Michel	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. SCHNEIDER Michel	Informatique C. U. S. T.
M. YOUNES Antoine	Biochimie I. U. T. Clermont
M. RODDIER Pierre	Mathématiques Pures C. U. S. T.
M. CHEVALIER Raymond	Physique
M. MOREL Jean-Pierre	Chimie Physique
M. LEMAIRE Maurice	Génie Civil C.U.S.T.
M. LECHER Pierre	Biologie
M. DUPONT André-Marcel	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M. COFFI-NKETSIA Barben	Mathématiques Pures
M. MAISONNEUVE Georges	Informatique C. U. S. T.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0003

Cette thèse a été préparée au Laboratoire d'Electronique et Résonance Magnétique de l'Université de Clermont-Ferrand grâce à l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique .

Mademoiselle G. BERTHET, Professeur à l'Université de Clermont II et Directeur du Laboratoire d'Electronique et Résonance Magnétique, m'a constamment guidé et conseillé au cours de ce travail, je la prie de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance .

Je remercie Messieurs P. ACKERMANN, Professeur à l'Université de Clermont II et J.P. IMBAUD, Maître de Conférences à l'Université de Clermont II qui m'ont accueilli au sein de l'équipe "Milieux d'intérêt spécifique pour l'électronique", qu'ils dirigent au Laboratoire . Leur aide et leur soutien ne m'ont jamais fait défaut, qu'ils soient assurés de ma reconnaissance et de mon amitié .

Monsieur M. PTAK, Professeur à l'Université d'Orléans a bien voulu, malgré ses nombreuses charges examiner et juger ce travail, je l'en remercie très respectueusement .

Monsieur H. BENOIT, Professeur à l'Université de Paris VI, qui a suivi régulièrement mon travail depuis mon entrée au C.N.R.S. et Messieurs BUI-AI et J.P. RENARD, Directeurs de Recherche au C.N.R.S., ont bien voulu participer au Jury de soutenance, je les en remercie très respectueusement.

C'est avec plaisir que je remercie Monsieur F. BARBARIN, Chargé de Recherche au C.N.R.S. avec qui j'ai travaillé en étroite collaboration ainsi que Monsieur C. FABRE , Chargé de Recherche au C.N.R.S. au Laboratoire de Chimie Organique de Thiais, dont l'expérience, dans le domaine quelque peu mystérieux pour nous de la Chimie Organique, a permis de mener à bien les travaux présentés dans ce mémoire .

Je tiens tout particulièrement à remercier Messieurs B. CABANE et J. CHARVOLIN, du Laboratoire de Physique des Solides, Université de Paris Sud, dont la compétence dans le domaine des milieux fluides organisés m'a beaucoup aidée pour l'interprétation des résultats expérimentaux .

Toute ma reconnaissance va aux chercheurs du Laboratoire et en particulier à Messieurs J. ALIZON, J.P. BATTUT, J. GALLICE, B. LIABEUF et Mademoiselle C. VIALLE qui m'ont apporté un concours efficace pour la réalisation des expériences de R.M.N.

Mes sincères remerciements vont à Messieurs J.L. FAURE et G. RIVES ainsi qu'aux membres du Centre de Calcul, en particulier Madame GOURGAND, qui ont collaboré à l'élaboration des programmes de calcul numérique nécessaires à l'exploitation des résultats expérimentaux .

Enfin je voudrais rendre hommage à l'obscur dévouement de Messieurs A. BLANC , M. DAUCHER, M. GAUME et B. LAURON pour le soin qu'ils ont apporté à la réalisation de certains dispositifs expérimentaux .

Je ne saurais oublier tous les autres membres du Laboratoire pour la cordiale atmosphère de travail qu'ils font régner au sein du groupe .

Madame M. RINSANT a fait preuve d'un grand dévouement mais aussi de beaucoup de patience pour la tâche ingrate que représente la réalisation matérielle de ce mémoire . Qu'elle soit aussi assurée de mes plus sincères remerciements .

!-!-!-!-!-!-!-!-!-!

SOMMAIRE

	page
<u>INTRODUCTION</u> -----	1
<u>PREMIERE PARTIE : LA PHASE NEMATIQUE</u> -----	8
1 - <u>DEFINITION D'UN PARAMETRE D'ORDRE</u> -----	9
A - APPROCHE MICROSCOPIQUE DU PARAMETRE D'ORDRE MOLECULAIRE --	9
B - APPROCHE MACROSCOPIQUE DU PARAMETRE D'ORDRE MOLECULAIRE --	14
2 - <u>THEORIE MICROSCOPIQUE DE L'ORDRE EN PHASE NEMATIQUE</u> -----	16
A - THEORIE DES FLUIDES A MOLECULES ALLONGEES RIGIDES -----	16
a) APPROXIMATION DE ONSAGER -----	16
b) APPROCHE PHENOMENOLOGIQUE . THEORIE DE MAIER ET SAUPE -	18
3 - <u>DISTORSIONS STATIQUES DANS UNE PHASE NEMATIQUE</u> -----	21
A - THEORIE DU "CONTINUUM" -----	21
B - ACTIONS DES FORCES EXTERIEURES SUR UN ECHANTILLON NEMATIQUE	27
a) EFFETS DE SURFACE -----	27
b) ACTION D'UN CHAMP MAGNETIQUE -----	28
c) ACTION D'UN CHAMP ELECTRIQUE -----	34
C - FLUCTUATIONS D'ORIENTATION -----	35
<u>BIBLIOGRAPHIE</u> -----	37
<u>DEUXIEME PARTIE : THEORIE DE L'ABSORPTION MAGNETIQUE</u> -----	40
1 - <u>SYSTEME DE SPINS SOUMIS A UN CHAMP RADIO-FREQUENCE DE FAIBLE</u> <u>AMPLITUDE</u> -----	43
2 - <u>ETUDE DE LA FORME DES COURBES D'ABSORPTION</u> -----	47
<u>BIBLIOGRAPHIE</u> -----	49

<u>TROISIEME PARTIE : RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DE</u>	
RADICAUX STABLES DISSOUS EN MILIEUX FLUIDES	
	ISOTROPES ET ANISOTROPES ----- 52
1 -	<u>ANALYSE D'UN SPECTRE DE R.P.E.</u> ----- 53
A -	GENERALITES ----- 53
B -	L'HAMILTONIEN DE SPIN ----- 54
C -	RESOLUTION DE L'HAMILTONIEN DE SPIN STATIQUE D'UN RADICAL DILUE EN MILIEU FLUIDE ISOTROPE OU ANISOTROPE ----- 57
D -	L'HAMILTONIEN DE SPIN DYNAMIQUE ; THEORIE DE LA RELAXATION 61
E -	EXPRESSIONS DES DENSITES SPECTRALES DU MOUVEMENT POUR UNE REORIENTATION MOLECULAIRE EN MILIEU FLUIDE ----- 64
	a) THEORIE DE LA DIFFUSION ----- 64
	b) THEORIE DES "COLLISIONS FORTES"----- 67
2 -	<u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u> ----- 69
A -	SPECTROGRAPHE DE R.P.E. ----- 69
B -	SOLVANTS ET RADICAUX UTILISES ----- 75
	a) SOLVANTS UTILISES ----- 75
	b) RADICAUX NITROXYDES ----- 79
C -	ANALYSE EXPERIMENTALE DES SPECTRES DE R.P.E. DES RADICAUX NITROXYDES ----- 87
	a) ETUDE DES INTERACTIONS MAGNETIQUES ISOTROPES ----- 87
	b) ETUDE DES TENSEURS ZEEMAN ET HYPERFIN ($\tilde{g}$ ET $\tilde{A}$) ----- 97
	c) DETERMINATION EXPERIMENTALE DES LARGEURS DE RAIES ---- 105
3 -	<u>ETUDE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES DE RADICAUX NITROXYDES EN MILIEUX FLUIDES</u> ----- 111
A -	ETUDES DE LA RELAXATION ELECTRONIQUE DE RADICAUX NITROXY- DES EN MILIEU MACROSCOPIQUEMENT ISOTROPE ----- 112
	a) GENERALITES
	b) DIFFUSION ROTATIONNELLE D'UNE SONDE RADICALAIRE DE TYPE "SPHERIQUE" : RADICAL I (TANO) ; INFLUENCE DE LA SOLVA- TATION PAR LIAISON HYDROGENE SUR LE RAYON MOYEN DU RADI- CAL SOLVATE ----- 113

c)	DIFFUSION ROTATIONNELLE ANISOTROPE DU RADICAL TANO ---	117
d)	DIFFUSION ROTATIONNELLE DU RADICAL NITROXYDE DE TYPE II	131
e)	DIFFUSION ROTATIONNELLE DES RADICAUX NITROXYDES DE TYPE III -----	137
B -	ETUDE DE L'ORIENTATION MOLECULAIRE DE RADICAUX NITROXYDES DISSOUS EN MILIEU MACROSCOPIQUEMENT ANISOTROPE -----	158
a)	GENERALITES -----	158
b)	ETUDE DE L'ANISOTROPIE DU MILIEU DANS LEQUEL SONT DIS- SOUTES LES SONDES -----	159
c)	ETUDE DES PARAMETRES D'ORDRE DES SONDES DE TYPE II ET III DISSOUTES EN PHASE NEMATIQUE -----	163
c)	DISCUSSION DES PARAMETRES D'ORDRE OBTENUS POUR LES RADICAUX NITROXYDES DE TYPE III -----	173
C -	ETUDE DE LA RELAXATION ELECTRONIQUE DE RADICAUX NITROXYDES DISSOUS EN MILIEUX MACROSCOPIQUEMENT ANISOTROPE -----	179
a)	GENERALITES -----	179
b)	ANALYSE THEORIQUE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES DES SON- DES DE TYPE III DISSOUTES DANS LES PHASES NEMATIQUES DE L'E.B.B.A. ET DU M.B.B.A., CALCUL DES ELARGISSE- MENTS DE RAIES -----	182
c)	RELAXATION ELECTRONIQUE EN PHASE NEMATIQUE ; INTERPRE- TATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX -----	189
4 -	<u>CONCLUSION DE LA PARTIE III</u> -----	207
	BIBLIOGRAPHIE -----	209

<u>QUATRIEME PARTIE</u> :	R.M.N. DES CRISTAUX LIQUIDES M.B.B.A. et E.B.B.A. -----	211
---------------------------	--	-----

1 -	<u>ANALYSE DES SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE</u> -----	213
A -	GENERALITES -----	213
B -	RESOLUTION DE L'HAMILTONIEN DE SPIN STATIQUE : DETERMI- NATION DU PARAMETRE D'ORDRE S -----	214
C -	RELAXATION NUCLEAIRE DES PROTONS DANS LES CRISTAUX LIQUIDES -----	216

a) RELAXATION PAR DIFFUSION DE TRANSITION -----	216
b) RELAXATION PAR FLUCTUATION DES MODES ORIENTATIONNELS-----	217
2 - <u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u> -----	223
A - MESURES DES PARAMETRES D'ORDRE -----	223
B - MESURE DES TEMPS DE RELAXATION -----	227
3 - <u>RELAXATION DES PROTONS DU M.B.B.A.</u>	
<u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u> -----	229
A - RELAXATION EN PHASE ISOTROPE -----	229
a) ANALYSE DES COURBES D'EVOLUTION DE L'AIMANTATION ----	229
b) RELAXATION DES PROTONS DES CHAINES ALIPHATIQUES ----	231
c) RELAXATION DES PROTONS LIES AUX CYCLES BENZENIQUES --	251
B - RELAXATION EN PHASE NEMATIQUE -----	254
4 - <u>CONCLUSION DE LA PARTIE IV</u> -----	255
BIBLIOGRAPHIE -----	257
<u>CONCLUSION GENERALE</u> -----	259

ANNEXES

- I : DETERMINATION DE LA MATRICE DE RELAXATION .
 - II : EXPRESSION DU TEMPS DE RELAXATION TRANSVERSAL $T_2^{-1}(I_z)$.
 - III : CALCUL NUMERIQUE DES DENSITES SPECTRALES $J_{\ell m}(0)$ EN
PHASE NEMATIQUE PAR LA THEORIE DE LA DIFFUSION .
 - IV : SIMULATION DE RAIES ENVELOPPES DE SPECTRES DE R.P.E.
DE RADICAUX NITROXYDES DISSOUS EN MILIEU LIQUIDE .
 - V : UTILISATION DE SONDAS RADICALAIRES DEUTEREES .
 - VI : CALCUL DES PARAMETRES D'ORDRE $\langle P_2(\cos\beta) \rangle$ ET $\langle P_4(\cos\beta) \rangle$
EN PRESENCE D'UN POTENTIEL D'ORIENTATION DE LA FORME :
- $$U = \bar{u}_2(P_2P_2 + \lambda P_4P_4)$$

ABREVIATIONS COURAMMENT EMPLOYEES DANS CE MEMOIRE

R.P.E. : Résonance Paramagnétique Electronique .

R.M.N. : Résonance Magnétique Nucléaire .

R.Q.N. : Résonance Quadrupolaire Nucléaire .

P.A.A. : 4-4' Para Azoxyanisole .

M.B.B.A. : N-(p-Méthoxybenzylidène)-p butylaniline .

E.B.B.A. : N-(p-Ethoxybenzylidène)-p butylaniline .

D.M.F. : Diméthylformamide .

D.M.S.O. : Diméthylsulfoxyde .

NOTATIONS UTILISEES DANS CE MEMOIRE

- $\vec{B}_0$: Champ magnétique statique appliqué . L'unité de champ magnétique employée couramment en Résonance Magnétique est le Gauss
(1 Gauss = 10^{-4} Tesla) .
- $\hbar$: Constante de Planck réduite ; $\hbar = 1,0544 \cdot 10^{-34}$ J.s.
- β : Magnéton de Bohr ; $\beta = 9,74 \cdot 10^{-24}$ MKSA .
- β_N : Magnéton nucléaire .
- γ : Rapport gyromagnétique
- ω_0 : Pulsation de résonance électronique ; $\omega_0 = 2\pi\nu_0$.
- ω_n : Pulsation de résonance nucléaire ; $\omega_n = 2\pi\nu_n$.
- $\vec{S}$: Moment cinétique de spin électronique .
- $\vec{I}$: Moment cinétique de spin nucléaire .
- $j_{em}(\omega)$: Densités spectrales du mouvement .
- $g_{em}(t)$: Fonction de corrélation du mouvement .
- $\tilde{A}$: Tenseur d'interaction hyperfine .
- $\tilde{g}$: Tenseur Zeeman .
- $\tilde{D}$: Tenseur de diffusion .
- τ_c : Temps de corrélation rotationnel d'un mouvement isotrope .
- $\tau_{||}, \tau_{\perp}$: Temps de corrélation rotationnels pour un mouvement anisotrope (théorie de la diffusion) .
- τ_{20}, τ_{22} : Temps de corrélation rotationnels pour un mouvement anisotrope . (théorie des "collisions fortes") .
- k : Constante de Boltzmann ; $k = 1,3804 \cdot 10^{-23}$ J $\times$ K $^{-1}$.
- $P_{Lm}(\cos\beta)$: Paramètres d'ordre de la direction m par rapport au champ magnétique appliqué dans le cas d'un milieu à symétrie cylindrique .
- $D_{lm}^L(\alpha, \beta, \gamma)$: Elément de matrice de l'opérateur de rotation de Wigner .

INTRODUCTION

Sous des conditions déterminées de température et de pression la matière existe sous trois états principaux : l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux. L'état solide peut être soit cristallin soit amorphe. L'état cristallin, qui est la forme la plus ordonnée de la matière, est caractérisé par un ordre tridimensionnel dans la disposition des ions ou des molécules qui le constituent. Cependant une variation des conditions de température et de pression peut parfois changer les caractéristiques du motif cristallin ; ce passage d'une forme cristalline à une autre constitue le polymorphisme.

Quand un cristal est chauffé les vibrations thermiques croissent avec la température et les molécules ne peuvent garder leur arrangement régulier, pour une température donnée le cristal fond en un liquide isotrope. Dans cet état les cohésions intermoléculaires sont plus faibles et les molécules sont alors réparties de façon désordonnée.

Si l'on augmente encore la température les interactions intermoléculaires ne peuvent maintenir l'unité de la phase liquide condensée et l'on passe en phase gazeuse.

Cependant les travaux de REINITZER [1] et FRIEDEL [2] ont montré qu'entre l'état cristallin et l'état liquide il existait des phases de symétries intermédiaires : les "cristaux liquides" ou "phases mésomorphes" . Ces phases possèdent à la fois des propriétés des solides cristallins (anisotropie spatiale des propriétés physiques) et la fluidité des liquides . L'état mésomorphe peut être atteint par variation de la température pour les composés thermotropes et par variation de la concentration et de la température dans un solvant pour les composés lyotropes (l'exemple le plus familier d'un cristal liquide lyotrope est probablement le mélange savon-eau).

Les corps susceptibles d'avoir une phase mésomorphe sont en général des molécules organiques de forme allongée comportant souvent des cycles aromatiques, une chaîne centrale rigide ainsi que de forts moments dipolaires et des groupements aisément polarisables .

Dans la phase nématique les grands axes moléculaires sont disposés

.../...

parallèlement à une direction préférentielle d'alignement ; mais les centres de gravité des molécules sont disposés au hasard ; ce système est optiquement uniaxial.

Dans la phase cholestérique les centres de gravité sont aussi disposés au hasard. L'orientation est caractérisée par l'axe cholestérique : dans un plan perpendiculaire à cet axe les molécules ont leurs grands axes parallèles à une même direction qui varie le long de l'axe du cholestérique. Les cholestériques possèdent donc une structure hélicoïdale.

Les phases smectiques, en plus d'un ordre orientationnel des grands axes moléculaires, possèdent un ordre de translation. Les molécules se disposent en couches équidistantes ; les grands axes moléculaires sont perpendiculaires (smectique A) ou inclinés (smectique C) par rapport au plan de cette couche. Dans les smectiques A et C les centres de gravité des molécules sont disposés au hasard à l'intérieur d'une couche, par contre dans la phase smectique B il existe un ordre des molécules à l'intérieur de la couche.

Un composé thermotrope peut présenter plusieurs phases mésomorphes qui apparaissent, en fonction de la température, dans l'ordre :

$$\text{Solide} \xrightarrow{T_1} \text{Smectique B} \xrightarrow{T_2} \text{Smectique C} \xrightarrow{T_3} \text{Nématique} \xrightarrow{T_4} \text{Liquide}$$

Dans le cas des cristaux liquides thermotropes nématiques étudiés dans ce mémoire l'état mésomorphe existe entre deux températures de transition (T_1 : transition solide - nématique et T_2 nématique - liquide ; T_2 est très souvent appelée température de clarification : T_c) . Les transitions de phases sont du premier ordre en terminologie d'ERHNFEST, c'est à dire caractérisées par des discontinuités des propriétés physiques liées à l'énergie libre. Ces transitions sont réversibles mais la transition nématique-solide est souvent accompagnée de surfusion.

Ces dernières années l'étude approfondie de ces phases s'est énormément amplifiée . Car à côté du caractère fondamental de leur étude de nombreuses applications technologiques de leurs propriétés particulières se sont développées :

.../...

- dispositifs de visualisation électroniques. Ces dispositifs utilisent en général la propriété de diffusion dynamique de la lumière due à l'existence de deux effets d'alignement contradictoires en présence d'un champ électrique (un alignement diélectrique perpendiculaire à $\vec{E}$ et un alignement de conduction ionique parallèle à $\vec{E}$) qui produisent une instabilité de l'ordre nématique donc des fluctuations locales de l'indice de réfraction .

- convertisseurs d'image à photo-conducteur et cristal liquide : dans ces dispositifs où sont associées des cellules photoconductrices et nématiques soumises à une tension on utilise les variations de résistance du photo-conducteur pour moduler la tension appliquée au nématique et moduler ainsi sa transparence.

- les cholestériques sont utilisés pour la mesure des températures de surface en médecine ou pour tester divers matériaux. Cette application est basée sur la reflexion sélective de la lumière liée à la variation du pas de la structure hélicoïdale avec la température.

- les phases nématiques sont aussi très souvent utilisées en tant que solvants anisotropes en résonance magnétique et en spectroscopie par ultra-violet et infra-rouge .

L'application des techniques liées aux méthodes de la Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) et de la Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) permettent d'étudier en présence d'un champ magnétique de nombreuses propriétés des cristaux liquides à la fois du point de vue statique (mesure de l'orientation moléculaire) et dynamique (diffusion de translation et réorientation des molécules) .

Ce mémoire a pour objet l'étude par ces méthodes des cristaux liquides tels que le p-méthoxybenzilidène p-butylaniline (M.B.B.A.) et le p-éthoxybenzilidène p-butyl aniline (E.B.B.A.) qui présentent des mésophases nématiques au voisinage de la température ambiante: Avec les méthodes optiques, thermodynamiques, reflexion X et physico-chimiques la Résonance Magnétique Nucléaire a été souvent utilisée pour déterminer la structure et les mouvements moléculaires dans les mésophases [3][4][5] .

L'étude des spectres en haute résolution, des formes de raie de résonance ou des temps de relaxation permettent d'obtenir de nombreux renseignements sur la structure des mésophases bien que l'interprétation des résultats expérimentaux soit rendue délicate par la nature anisotrope du milieu. Nous nous sommes plus particulièrement attaché à l'étude des temps de relaxation nucléaire en fonction de la fréquence et de la température [6][7]. L'analyse soignée des résultats expérimentaux permet de séparer les contributions à la relaxation des divers mouvements moléculaires (diffusion, rotation des cycles aromatiques, fluctuation d'orientation etc...) et même de mettre en évidence le comportement différent de la partie centrale rigide de la molécule et des chaînes aliphatiques.

Les techniques de Résonance Paramagnétique Electronique ont été beaucoup moins utilisées pour l'étude des mésophases ; en effet les molécules constituant les mésophases ne sont pas paramagnétiques et l'étude par résonance électronique nécessite l'adjonction d'une impureté dans le milieu. Cependant la dissolution des sondes radicalaires, de formes géométriques appropriées, en faible concentration, ne perturbe pratiquement pas la mésophase [8][9]. Si la sonde radicalaire s'oriente correctement dans le milieu anisotrope l'étude des caractéristiques de ses spectres de R.P.E. permet d'analyser l'importance et la nature des interactions soluté-solvant et ainsi d'obtenir de façon indirecte des précisions sur la structure et les mouvements moléculaires du solvant. Lorsqu'une sonde paramagnétique est dissoute en solution fluide, les processus dominants de la relaxation proviennent de l'anisotropie des interactions magnétiques modulées par la diffusion rotationnelle moléculaire [10][11][12]. Dans un cristal liquide les fortes corrélations d'orientation des molécules du solvant perturbent les mouvements de la sonde radicalaire et modifient ainsi sa relaxation électronique. Dans ce mémoire nous comparerons en particulier les résultats expérimentaux obtenus par la relaxation électronique et l'orientation moléculaire avec les résultats théoriques évalués à partir de divers potentiels décrivant les orientations moléculaires dans le milieu. Les résultats expérimentaux concernant l'anisotropie de réorientation moléculaire dans les liquides anisotropes, tels que les cristaux liquides dans leur mésophase, seront aussi comparés à ceux obtenus dans les liquides classiques isotropes qui peuvent éventuellement interagir sur le soluté par la formation de liaisons hydrogène soluté-

solvant ou à ceux obtenus dans des liquides dont les molécules sont anisotropes et partiellement rigides. Pour ces derniers il peut exister à l'échelle microscopique une structure ordonnée qui perturbe les mouvements de rotation des sondes radicalaires dissoutes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] REINITZER F. Monatsh. 9, 421 (1888)
- [2] FRIEDEL G. Ann. Physique 18, 273 (1922)
- [3] SAUPE, ENGLERT, Phys. Rev. Lett. 17, 10 (1963)
- [4] DELOCHE B. CHARVOLIN J., LIEBERT L., STRZELECKI L., Vth International Liquid Crystal Conference Stockholm (1974)
- [5] PINCUS P., Solid State Commun. 7, 415 (1969)
- [6] CABANE B. 8th Colloquium of N.M.R. Spectroscopy Aachen (1971)
- [7] DOANE J.W., JOHNSON D.L. Chem. Phys. Lett. 6, 291 (1970)
- [8] FERRUTI P., GILL D., HARPOLD M.A., KLEIN M.P., J. Chem. Phys. 50, 4545 (1969)
- [9] GLARUM S.H., MARSHALL J.L., J. Chem. Phys. 46, 55 (1967)
- [10] FREED J.H., FRAENKEL G.K., J. Chem. Phys. 39 326 (1963)
- [11] KIVELSON P., Electron Spin Relaxation in Liquids - édité par Muus L.T. et Atkins P.W. Plenum Press New-York p. 213-277 (1972)
- [12] LUCKHURST G.R., Electron Spin Relaxation in Liquids - édité par Muus L.T. et Atkins P.W. Plenum Press New-York p. 411-442 (1972)



PREMIERE PARTIE

LA PHASE NÉMATIQUE



1 - DEFINITION D'UN PARAMETRE D'ORDRE

La phase nématique est une phase présentant moins de symétries que le liquide isotrope ; elle est plus ordonnée. Dans cette phase on peut définir un paramètre d'ordre non nul alors que pour des raisons de symétries ce paramètre d'ordre serait nul dans une phase isotrope.

A - APPROCHE MICROSCOPIQUE DU PARAMETRE D'ORDRE MOLECULAIRE

On supposera tout d'abord que les molécules constituant la mésophase sont rigides. Soient deux systèmes de coordonnées (voir figure I-1) :

- le système du laboratoire x, y, z choisi pour refléter les symétries de la mésophase avec par exemple l'axe z suivant la direction moyenne d'alignement (le directeur moyen).

- le système moléculaire $1, 2, 3$ fixé à la molécule avec l'axe 3 suivant le grand axe moléculaire.

L'agitation thermique fait qu'à un instant donné une molécule possède une orientation arbitraire par rapport au système du laboratoire. Cette orientation peut être repérée grâce aux angles d'Euler $(\alpha, \beta, \gamma) = (\Omega)$ qui permettent de passer d'un système de coordonnées à l'autre. L'ordre orientationnel peut alors être décrit par une fonction de distribution s'exprimant au moyen des matrices de WIGNER [1] $D_{\ell m}^L(\alpha, \beta, \gamma)$:

$$f(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{\ell, m} \frac{2L+1}{8\pi^2} a_{\ell m}^L D_{\ell m}^L(\alpha, \beta, \gamma)$$

avec

$$a_{\ell m}^L = \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} \sin\beta d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma D_{\ell m}^{L*}(\alpha, \beta, \gamma) f(\alpha, \beta, \gamma) = \langle D_{\ell m}^{L*} \rangle$$

.../...

FIGURE I - 1

Transformation, par rotation, du système d'axes (x,y,z)
au système d'axe (1,2,3) . α , β , et γ sont les trois
angles d'EULER de rotation.

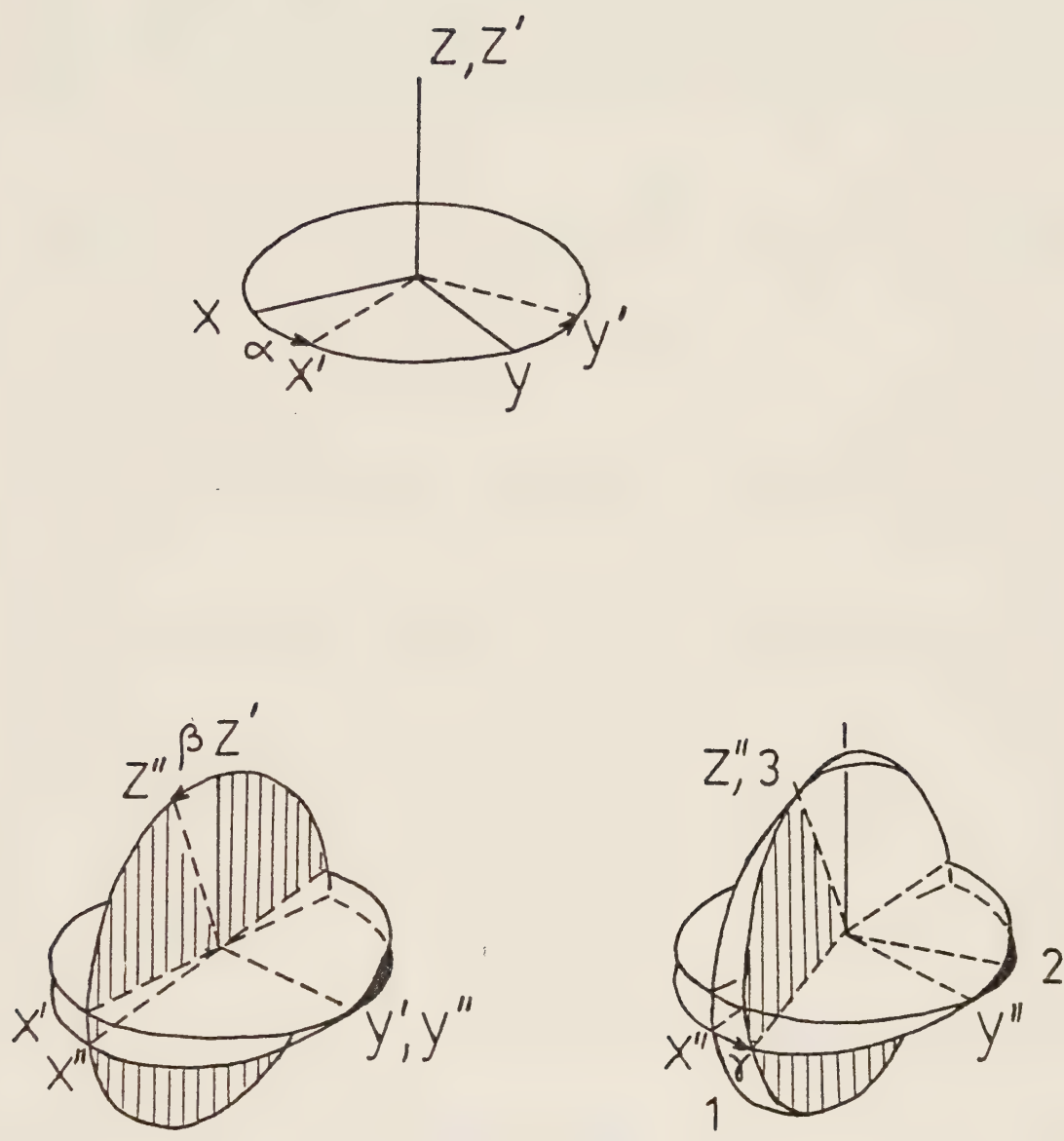


FIGURE I - 1



L'application des conditions de symétries du cristal liquide permet de simplifier l'équation de distribution précédente. Dans un système uniaxial avec l'axe z suivant l'axe de symétrie il n'y a pas de dépendance suivant l'angle α et dans la somme précédente seuls les termes avec $\ell = 0$ sont conservés. D'autre part les axes moléculaires $\vec{n}$ et $-\vec{n}$ représentent des directions identiques donc :

$$(I-1) \quad f(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{L \text{ pair}} \sum_m \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2L+1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} a_{0m}^L Y_{Lm}(\beta, \gamma)$$

$Y_{Lm}(\beta, \gamma)$ sont des fonctions harmoniques sphériques.

Pour une molécule de forme arbitraire il existe alors $2L+1$ paramètres d'ordre soit si l'on se limite à l'ordre $L=2$: 5 paramètres d'ordre indépendants.

Si la molécule est supposée à symétrie cylindrique on peut alors écrire :

$$(I-2a) \quad f(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{L \text{ pair}} \frac{2L+1}{8\pi^2} a_0^L P_L(\cos \beta)$$

$P_L(\cos \beta)$ est le polynome de LEGENDRE d'ordre L.

Soit $\vec{u}$ le vecteur unitaire suivant l'axe de symétrie de la molécule :

$$f_{\vec{u}}(\beta) = \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{2\pi} d\gamma f(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{L \text{ pair}} \frac{2L+1}{2} a_0^L P_L(\cos \beta)$$

(I-2b) et

$$a_0^L = \int_0^\pi \sin \beta P_L(\cos \beta) f_{\vec{u}}(\beta) d\beta = \langle P_L(\cos \beta) \rangle$$

Le paramètre d'ordre lié au grand axe moléculaire : $a_0^L = \langle P_L(\cos \beta) \rangle$ est égal à 1 pour une phase totalement ordonnée ; il est nul dans le cas d'une phase isotrope.

Remarque : Cette définition des paramètres d'ordre à partir des matrices de rotation est identique à la définition en coordonnées Cartésiennes[2] qui dans le cas d'une mésophase nématique s'écrit :

$$(I-3) \quad S_{ij} = \frac{1}{2} \langle 3 i_z j_z - \delta_{ij} \rangle$$

i_z représente le cosinus directeur de l'axe moléculaire i par rapport à la direction z .

j_z représente le cosinus directeur de l'axe j par rapport à la direction z .

Dans le système d'axes principaux de la matrice d'ordre :

$$S_{ii} = \frac{1}{2} \langle 3 i^2 - 1 \rangle \quad \sum_i S_{ii} = 0$$

Ces valeurs des paramètres d'ordre en coordonnées Cartésiennes sont reliées aux définitions en notations sphériques par les relations [3][4] :

$$(I-4) \quad S_{33} = \langle D_{00}^2(\Omega) \rangle$$

$$S_{11} - S_{22} = \sqrt{\frac{2}{3}} (\langle D_{02}^2(\Omega) \rangle + \langle D_{0-2}^2(\Omega) \rangle)$$

Pour la mesure de ces paramètres d'ordre les méthodes de Résonance Magnétique sont très bien adaptées en particulier la R.M.N. (Résonance Magnétique Nucléaire) et la R.Q.N. (Résonance Quadrupolaire Nucléaire), ainsi qu'en présence de sondes paramagnétiques dissoutes de formes appropriées la R.P.E. (Résonance Paramagnétique Electronique)

B - APPROCHE MACROSCOPIQUE DU PARAMETRE D'ORDRE MOLECULAIRE

Dans le paragraphe précédent nous avons supposé que les molécules constituant la mésophase étaient rigides ; en fait dans les gammes de températures considérées les molécules ne sont pas totalement rigides, elles possèdent en particulier des parties flexibles [5] . La description de l'ordre

à l'aide du concept microscopique nécessiterait l'introduction d'un grand nombre de paramètres d'ordre : un pour chaque partie rigide de la molécule. D'autre part dans de nombreux cas il est intéressant de définir un paramètre d'ordre, à partir de propriétés macroscopiques, applicable de façon thermodynamique et qui soit indépendant des détails de la structure des molécules. Dans la phase nématique contrairement à ce qui se passe en phase isotrope la plupart des propriétés macroscopiques présentent une anisotropie. On peut ainsi choisir un tenseur de second rang $\tilde{T}$ et définir l'ordre macroscopique par la partie anisotrope de $\tilde{T}$ [6] :

$$(I-5) \quad \tilde{Q} = K \tilde{T}_{\text{anisotrope}} = K \left(\tilde{T} - \frac{1}{3} \tilde{I} \text{ trace } \tilde{T} \right)$$

La constante K étant choisie de façon à ce que Q_{zz} soit égal à 1 dans un système totalement orienté.

Pour définir cet ordre macroscopique on choisit en général la susceptibilité magnétique ; la constante diélectrique ou éventuellement les indices de réfraction [7] .

Lorsque les molécules constituant la mésophase sont suffisamment rigides il est en général possible de relier les propriétés physiques macroscopiques aux paramètres d'ordre S_{ij} définis dans le paragraphe précédent.

2 - THEORIE MICROSCOPIQUE DE L'ORDRE EN PHASE NEMATIQUE

Du point de vue microscopique les interactions moléculaires les plus importantes, dans un fluide non conducteur, proviennent de la répulsion stérique et des forces attractives de VAN DER WAALS. Pour des liquides ces deux types d'interactions sont responsables du caractère ordonné des phases nématiques.

Pour des molécules de forme suffisamment asymétrique les répulsions stériques peuvent donner une phase ordonnée à condition que les molécules soient maintenues par les forces de VAN DER WAALS suffisamment près les unes des autres [8]. Dans les brefs rappels que nous allons faire sur les théories de l'ordre moléculaire, à partir des modèles de répulsion stérique ou des approches phénoménologiques basées sur les théories du champ moyen, nous supposons toujours que les molécules constituant la mésophase sont de forme cylindrique rigide et obéissent à une fonction de distribution orientationnelle du type de celle définie par les équations I-2.

A - THEORIE DES FLUIDES A MOLECULES ALLONGEES RIGIDES

a) APPROXIMATION DE ONSAGER [9]

Ce modèle suppose que les seules interactions moléculaires non négligeables sont les répulsions stériques qui empêchent les molécules cylindriques d'interpénétrer les unes dans les autres, d'autre part la concentration (c) en molécules cylindriques est faible et les molécules cylindriques sont très longues [$L(\text{longueur}) \gg D(\text{diamètre})$].

Lorsque l'on exprime l'énergie libre du système il est nécessaire de tenir compte de la distribution angulaire des grands axes moléculaires ; soit $C f_{\vec{u}} d\Omega$ le nombre de grands axes moléculaires dans l'angle solide $d\Omega$ autour de la direction définie par le vecteur unitaire $\vec{u}$.

avec :

$$\int_{\Omega} f_{\vec{u}} d\Omega = 1$$

L'énergie libre s'exprime alors par :

(I-6)

$$F = F_0 + kT \int f_{\vec{u}} \log 4\pi f_{\vec{u}} c d\Omega + \frac{1}{2} \lambda \iint f_{\vec{u}} f_{\vec{u}'} \sin \gamma(\vec{u}, \vec{u}') d\Omega d\Omega'$$

$\lambda = 2cL^2D$ (L longueur des grands axes moléculaires D diamètre des molécules).

Dans cette équation le second terme décrit la diminution d'entropie associée à l'alignement moléculaire ; le troisième terme décrivant la diminution d'entropie liée aux effets d'exclusions volumiques dans la répartition des molécules.

Des calculs [10] de minimisation de l'énergie libre faits avec les fonctions de distribution des grands axes moléculaires $f_{\vec{u}}$ définies par les équations I-2 ont permis de mettre en évidence, lorsque λ varie, une transition de phase du premier ordre entre une phase ordonnée (la phase nématique) et une phase où la distribution des grands axes moléculaires est isotrope. L'approximation d'ONSAGER prédit une trop grande discontinuité du paramètre d'ordre à la transition ($S \neq 0,8$) par rapport aux valeurs déterminées expérimentalement. Cette théorie de l'ordre orientationnel des molécules allongées rigides a été améliorée par diverses méthodes, que nous ne développerons pas ici, telles que la méthode du réseau de FLORY.

.../...

b) APPROCHE PHENOMENOLOGIQUE. THEORIE DE MAIER ET SAUPE [8]

Dans les modèles précédents l'ordre à la transition de phase est trop important en comparaison avec les valeurs déterminées expérimentalement ; d'autre part les forces répulsives qui ne sont liées qu'à la non interpénétration moléculaire ne représentent pas la réalité physique. Pour résoudre ces incompatibilités on utilise une théorie phénoménologique applicable indépendamment de la forme détaillée des interactions intermoléculaires.

Comme généralement on travaille à pression constante on choisit comme potentiel thermodynamique qui devra être minimum dans un état d'équilibre la fonction d'enthalpie libre par molécule.

(I-7)

$$G(P,T) = G_i(P,T) + kT \int \frac{1}{4\pi} \log 4\pi \frac{1}{4\pi} d\Omega + G_1(P,T, U)$$

Dans cette expression G_i est l'enthalpie libre en phase isotrope ; le second terme est associé à la perte d'entropie due à la distribution anisotrope des axes moléculaires tandis que G_1 représente les interactions intermoléculaires.

Si l'on ne tient pas compte des détails de structure moléculaire le potentiel d'interaction entre deux molécules 1 et 2, dont l'orientation des grands axes moléculaires par rapport au vecteur intermoléculaire $\vec{r}_{12}$, est définie par les angles polaire θ_1 et ϕ_1 , s'écrit en général sous la forme [11][12] :

$$U_{12}(\vec{r}_{12}, \theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2) = \sum_{L_1, L_2, m} u_{L_1, L_2, m}(\vec{r}_{12}) Y_{L_1 m}(\theta_1, \phi_1) \times Y_{L_2 m}^*(\theta_2, \phi_2)$$

Par une approximation de champ moyen on obtient le pseudo-potentiel d'orientation d'une molécule individuelle :

.../...

$$(I-8) \quad U(\beta) = u_0 + \sum_L \bar{u}_L a_0^L P_L(\cos \beta) \quad L_{\text{pair}} \geq 0$$

$\bar{u}_L$ et u_0 dépendent implicitement de la température et du volume molaire.

Pour un tel pseudo-potentiel d'interactions moléculaires les calculs de minimisation de l'enthalpie libre permettent de déterminer la fonction de distribution des grands axes moléculaires :

$$(I-9) \quad f_{\bar{u}}(\beta) = \frac{\exp \left[-U(\beta) / kT \right]}{\int \exp \left[-U(\beta) / kT \right] d(\cos \beta)}$$

Avec une telle fonction de distribution les paramètres d'ordre liés aux grands axes moléculaires deviennent alors :

$$(I-10) \quad a_0^L = \langle P_L(\cos \beta) \rangle = \int f_{\bar{u}}(\beta) P_L(\cos \beta) d(\cos \beta) = \frac{\int \exp \left[-U(\beta) / kT \right] P_L(\cos \beta) d(\cos \beta)}{\int \exp \left[-U(\beta) / kT \right] d(\cos \beta)}$$

En supposant que le potentiel d'interactions moléculaires était dû uniquement à des forces de VAN DER WAALS, MAIER et SAUPE [8] lui ont attribué la forme :

$$(I-11) \quad U(\beta) = \bar{u}_2 a_0^2 P_2(\cos \beta)$$

avec $\bar{u}_2 = \frac{A}{V^2}$; A est un paramètre positif qui dépend uniquement de la structure moléculaire. Si les variations de V en fonction de la température sont connues il est possible de déduire de l'équation I-10 les variations des fonctions angulaires qui sont des fonctions universelles de :

$$\alpha^* = \frac{\alpha(T_c)}{\alpha(T)} = \frac{T}{T_c} \left(\frac{V}{V_c} \right)^2$$

.../...

T_c représente la température de transition Nématique - Isotrope.

D'autres formes de ce pseudo-potentiel ont été proposées par d'autres auteurs : HUMPHRIES, JAMES et LUCKHURST [13] ont retenu dans l'expression du pseudo-potentiel un terme d'ordre supérieur :

$$(I-12) \quad U(\beta) = \bar{u}_2 a_0^2 P_2(\cos \beta) + \bar{u}_4 a_0^4 P_4(\cos \beta)$$

La variation volumique des coefficients $\bar{u}_L$ étant de la forme : $\bar{u}_L = \bar{u}_L^{(0)}/V^m$. La forme et les valeurs des paramètres des potentiels d'interactions moléculaires seront déterminés en comparant les valeurs expérimentales du paramètre d'ordre déterminées par R.M.N. ou R.P.E. avec celles simulées par calcul numérique à partir des expressions I-10 et I-11 ou I-12.

Dans ce chapitre nous avons présenté quelques unes des théories définissant l'ordre microscopique dans un nématique et en particulier les théories phénoménologiques qui nous permettront d'interpréter les résultats expérimentaux concernant l'ordre des molécules du cristal liquide ou des sondes radicalaires dissoutes. Ces théories qui ne sont que des représentations simplifiées de la réalité physique permettent cependant une analyse quantitative satisfaisante des phénomènes d'orientation et des propriétés thermodynamiques dans une phase nématique.

3 - DISTORSIONS STATIQUES DANS UNE PHASE NEMATIQUE

Dans un cristal liquide nématique idéal les molécules sont en moyenne alignées suivant une direction privilégiée ; mais en pratique cette conformation idéale n'est pas compatible avec les contraintes imposées soit par les surfaces soit par des forces extérieures telles que des champs électriques ou magnétiques.

A - THEORIE DU "CONTINUUM"

ZOCHER [14], OSEEN [15] et FRANK [16] ont généralisé la théorie élastique au cas des liquides anisotropes en introduisant des déformations caractérisées par un changement de la direction d'orientation parallèle des molécules.

Les distorsions à longue portée font que le tenseur d'ordre dépend de $\vec{r}$. La direction d'alignement des molécules est représentée par un vecteur unitaire $\pm \vec{n}(r)$ appelé directeur ; le sens de ce vecteur n'a pas de signification physique ; les directions $\pm \vec{n}$ sont équivalentes. Le sens du directeur sera donc choisi arbitrairement en un point et défini par continuité en chaque point. Nous définissons en chaque point un système d'axes orthonormé dont l'axe z est parallèle au directeur. L'état du cristal liquide peut alors être décrit à l'aide de trois déformations fondamentales : la déformation en éventail (Splay), la déformation en torsion (Twist) et la déformation en flexion (Bend) (voir figure I-2). Les variations spatiales de $\vec{n}(r)$ sont supposées lentes, les composantes de ces déformations fondamentales dans le système d'axes choisi sont alors :

Pour la déformation en éventail :

$$s_1 = \frac{\partial n_x}{\partial x}$$

$$s_2 = \frac{\partial n_y}{\partial y}$$

.../...

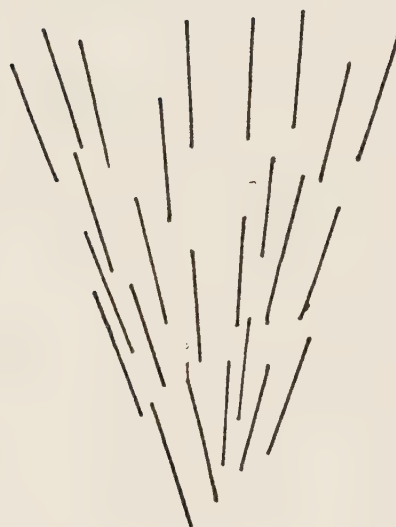
FIGURE I - 2

Déformations élastiques fondamentales dans un cristal liquide

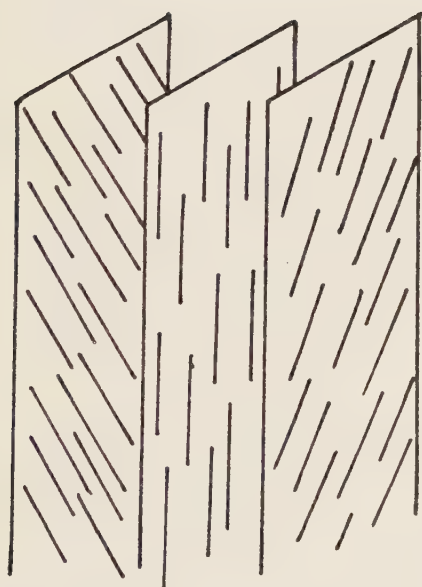
- a) Nématique idéal
- b) Déformation en éventail
- c) Torsion
- d) Flexion



(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURE I - 2

Pour la torsion : $t_1 = - \frac{\partial n_y}{\partial x}$

$$t_2 = \frac{\partial n_x}{\partial y}$$

Pour la flexion : $b_1 = \frac{\partial n_x}{\partial z}$

$$b_2 = \frac{\partial n_y}{\partial z}$$

Soit : $a_1 = s_1$, $a_2 = t_2$, $a_3 = b_1$, $a_4 = t_1$, $a_5 = s_2$, $a_6 = b_2$.

Les composantes du vecteur $\vec{n}$ s'expriment par leur développement de Taylor au premier ordre :

$$n_x = a_1 x + a_2 y + a_3 z + O(r^2)$$

$$n_y = a_4 x + a_5 y + a_6 z + O(r^2)$$

$$n_z = 1 + O(r^2), \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

Nous supposons [16] que l'énergie libre F associée aux déformations statiques d'un cristal liquide est l'intégrale d'une densité d'énergie libre f qui est une fonction quadratique des coefficients a_i :

$$F = \int_V f dV; \quad f = K_i a_i + \frac{1}{2} K_{ij} a_i a_j \quad (i, j = 1 \dots 6)$$

Le choix du repère orthonormé étant arbitraire la densité d'énergie libre doit être invariante dans un changement de repère ; soit (x', y', z') le nouveau repère ainsi défini et a'_i les composantes des déformations dans ce nouveau repère : $f = K_i a'_i + \frac{1}{2} K_{ij} a'_i a'_j$.

Le choix de la direction x est arbitraire, seul z doit être parallèle au vecteur directeur $\vec{n}$; donc en particulier on peut choisir le nouveau repère tel que :

$$x' = y$$

$$y' = -x$$

$$z' = z$$

.../...

On obtient alors le système :

$$K_1 = K_5, \quad K_2 = -K_4, \quad K_3 = K_6 = 0$$

$$K_{11} = K_{55}, \quad K_{22} = K_{44}, \quad K_{33} = K_{66}$$

$$K_{12} = -K_{45}, \quad K_{14} = -K_{25}$$

$$K_{13} = K_{16} = K_{23} = K_{26} = K_{34} = K_{35} = K_{36} = K_{46} = K_{56}$$

Une rotation de 45° donnerait : $K_{11} - K_{15} - K_{22} - K_{24} = 0$

De même on obtiendrait pour une rotation d'un autre angle :

$K_{12} + K_{14} = 0$ ce qui avec le système précédent nous permettrait d'écrire :

$$K_{12} = -K_{14} = K_{25} = -K_{45}.$$

Donc des six valeurs de K_i deux sont nulles et seulement deux sont indépendantes : $K_i = (K_1, K_2, 0, -K_2, K_1, 0)$
et

$$[K_{ij}] = \begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} & 0 & -K_{12} & K_{11} - K_{22} - K_{24} & 0 \\ K_{12} & K_{22} & 0 & K_{24} & K_{12} & 0 \\ 0 & 0 & K_{33} & 0 & 0 & 0 \\ -K_{12} & K_{24} & 0 & K_{22} & -K_{12} & 0 \\ K_{11} - K_{22} - K_{24} & K_{12} & 0 & -K_{12} & K_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & K_{33} \end{bmatrix}$$

L'expression générale de la densité d'énergie libre peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned} f &= K_1 (s_1 + s_2) + K_2 (t_1 + t_2) + \frac{1}{2} K_{11} (s_1 + s_2)^2 + \frac{1}{2} K_{22} (t_1 + t_2)^2 \\ &+ \frac{1}{2} K_{33} (b_1^2 + b_2^2) + K_{12} (s_1 + s_2)(t_1 + t_2) - (K_{22} + K_{24})(s_1 s_2 + t_1 t_2) \end{aligned}$$

Dans le cas des cristaux liquides nous avons remarqué que les propriétés de la mésophase étaient indépendantes de la polarité des molécules : les directions $-\vec{n}$ et $+\vec{n}$ sont équivalentes. De même les cristaux liquides nématiques ne sont pas énantiomorphes. Ces conditions font que $K_1 = 0$, $K_2 = 0$, $K_{12} = K_{25} = 0$.

La densité d'énergie libre s'écrit alors :

$$f' = \frac{1}{2} K_{11} (s_1 + s_2)^2 + \frac{1}{2} K_{22} (t_1 + t_2)^2 + \frac{1}{2} K_{33} (b_1^2 + b_2^2) - (K_{22} + K_{24}) (s_1 s_2 + t_1 t_2)$$

Cette densité d'énergie est très souvent exprimée [15] sous la forme vectorielle :

(I-13)

$$f' = \frac{1}{2} K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2$$

La constante K_{11} est associée aux déformations en éventail, K_{22} aux déformations de torsion, K_{33} aux déformations de flexion. Comme il est possible de produire des déformations de chacun de ces types à l'exclusion des deux autres, les constantes K_{11} , K_{22} , K_{33} doivent être positives pour que la configuration du nématique idéal corresponde à un minimum de l'énergie libre. Par exemple ces constantes ont été déterminées [17] à 295 K pour le M.B.B.A. ($K_{11} = 5,3 \cdot 10^{-12}$ N, $K_{22} = 2,2 \cdot 10^{-12}$ N et $K_{33} = 7,5 \cdot 10^{-12}$ N) ; ces valeurs sont faibles et l'état d'équilibre d'un nématique sera donc essentiellement caractérisé par les forces extérieures agissant sur lui telles que les forces de surface du récipient qui le contient ou l'action de champs magnétiques ou électriques.

B - ACTIONS DES FORCES EXTERIEURES SUR UN ECHANTILLON NEMATIQUE

a) EFFETS DE SURFACE

Dans l'équation d'équilibre I-13, définissant les distorsions dans un cristal liquide nématique, une contribution supplémentaire provenant des énergies associées aux orientations de surface de l'échantillon doit être introduite. En pratique CHATELAIN [18] a montré qu'une surface de verre pré-traitée permettait à des échantillons de P.A.A. (para-azoxyanisole) d'aligner leurs grands axes moléculaires parallèlement à cette surface. Par contre l'action de certains détergents qui peuvent fixer leurs têtes polaires

.../...

au contact de la surface permettent d'obtenir des échantillons de cristaux liquides à texture homéotropique (les grands axes moléculaires sont perpendiculaires à la surface du récipient au voisinage de celle-ci) (figure I-3a).

b) ACTION D'UN CHAMP MAGNETIQUE

Cette action est particulièrement importante en Résonance Magnétique car dans ce type d'expériences les échantillons sont soumis à des champs magnétiques intenses (par exemple de l'ordre de 3 400 Gauss pour la plupart de nos expériences de R.M.N. et de R.P.E.). Les molécules composant les cristaux liquides qui contiennent en général des cycles aromatiques sont fortement diamagnétiques et tendent à disposer les plans des cycles benzéniques parallèlement au champ magnétique appliqué.

Pour des cristaux liquides tels que le M.B.B.A. ou l'E.B.B.A. l'énergie de couplage diamagnétique est minimale lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe optique de la mésophase. Ce couplage est très faible et pour une molécule isolée est très inférieur aux énergies dues à l'agitation thermique (kT); mais dans un échantillon nématique à l'échelle macroscopique pour lequel les cohérences d'orientation imposent aux molécules une rotation globale cet effet peut être très important.

La susceptibilité magnétique d'un nématique est anisotrope et le champ magnétique appliqué crée une aimantation [6] : $\vec{M} = \chi_{\parallel} \vec{B}$

si le champ est parallèle au directeur $\vec{n}$.

et $\vec{M} = \chi_{\perp} \vec{B}$

si le champ est perpendiculaire au directeur $\vec{n}$.

Soit $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ qui est positive dans les nématiques usuels. Si le champ magnétique fait un angle arbitraire avec $\vec{n}$,

$$\vec{M} = \chi_{\perp} \vec{B} + \chi_a (\vec{B} \cdot \vec{n}) \vec{n}$$

La densité d'énergie de couplage correspondante sera :

$$f_{\text{magn.}} = -\frac{1}{2} \mu_0 \chi_{\perp} B^2 - \frac{1}{2} \mu_0 \chi_a (\vec{n} \cdot \vec{B})^2$$

.../...

Le terme $\frac{1}{2} \mu_0 \chi_a B^2$ est indépendant de l'orientation moléculaire il n'interviendra donc pas dans la détermination de l'état d'équilibre du nématique.

Si l'on rajoute la densité d'énergie de couplage magnétique à la densité d'énergie libre du cristal liquide l'équation I-13 devient :

$$(I-14) \quad f = f' + f_{\text{magn.}} = \frac{1}{2} K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} [\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 \\ + \frac{1}{2} K_{33} [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 - \frac{1}{2} \mu_0 \chi_a (\vec{n} \cdot \vec{B})^2$$

L'état d'équilibre du nématique correspond au minimum d'énergie libre donc si $\chi_a > 0$ à la situation dans laquelle $\vec{n}$ est parallèle à $\vec{B}$.

Définition d'une longueur de cohérence magnétique

Soit un échantillon de cristal liquide soumis à l'action simultanée d'un champ magnétique et d'une paroi au contact de laquelle il s'aligne parallèlement (figure I-3b); ce cas est celui où la contrainte imposée au cristal liquide est purement de torsion.

Comme nous l'avons vu précédemment, sous l'action du champ magnétique le sens préférentiel d'alignement doit évoluer de la direction z jusqu'à la direction y parallèle au champ appliqué. Si $\theta(x)$ est l'angle du directeur avec la direction de $\vec{B}$ dans le repère (0, x y z) (figure I-3c) les composantes du vecteur directeur unitaire seront :

$$n_x = 0$$

$$n_y = \cos \theta(x)$$

$$n_z = \sin \theta(x)$$

L'énergie libre du nématique déterminée à partir de la formule I-14 devient alors :

$$F = \frac{1}{2} \int_0^\infty \left\{ K_{22} \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 - \mu_0 \chi_a B^2 \cos^2 \theta \right\} dx$$

.../...

FIGURE I - 3

Actions des forces extérieures sur un échantillon nématique

- a) Echantillon nématique monodomaine orienté en structure homéotrope.
- b) Echantillon nématique monodomaine à texture homogène uniaxiale .
- c) Compétition entre l'alignement par une paroi et un champ magnétique .

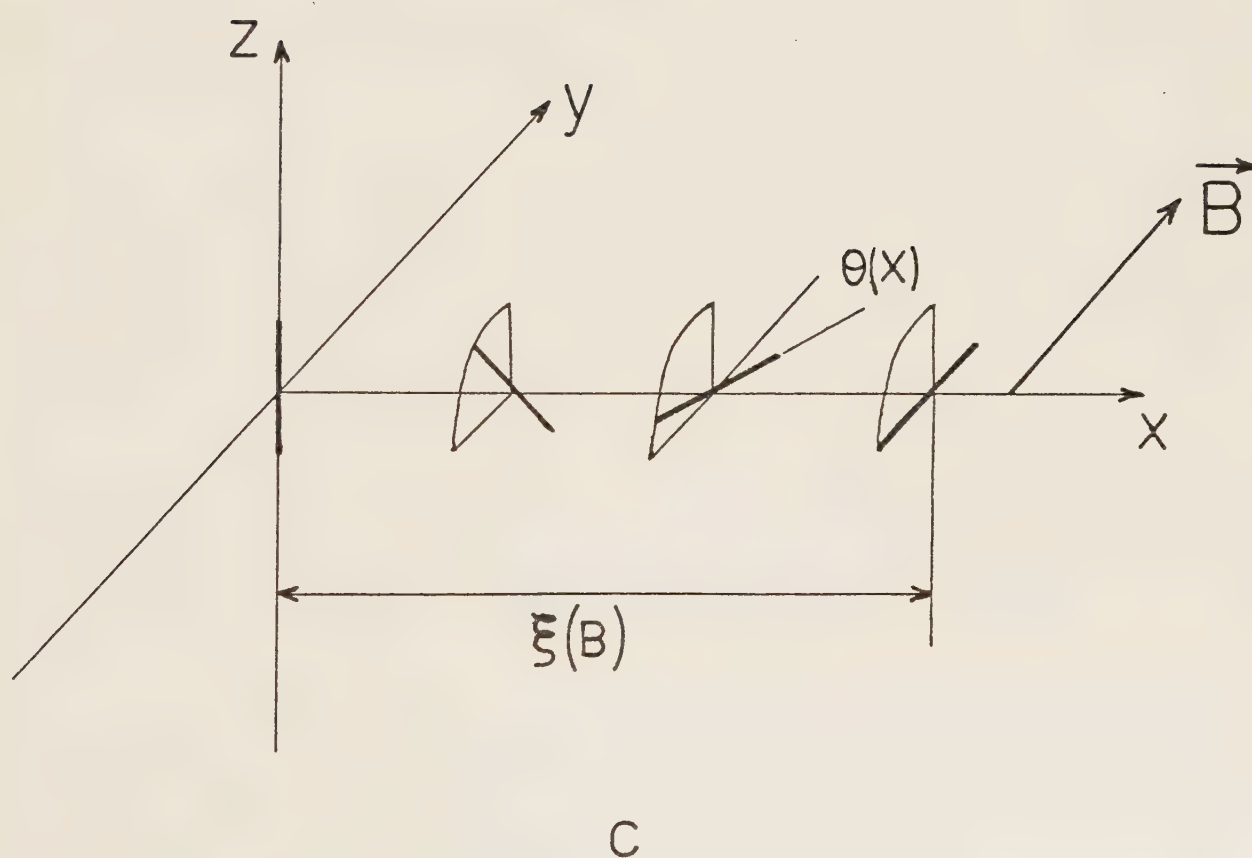
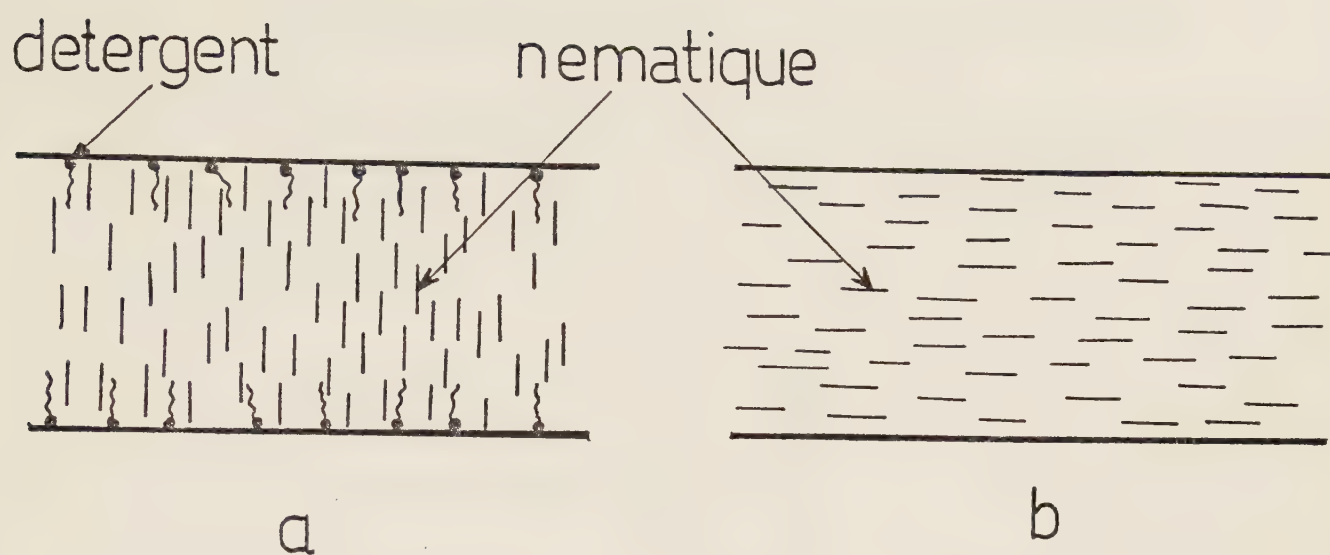


FIGURE I - 3

L'état d'équilibre correspondant au minimum d'énergie libre :

$$\delta F = 0 = \int_0^\infty \left\{ K_{22} \frac{d\theta}{dx} \delta \left(\frac{d\theta}{dx} \right) + \mu_0 \chi_a B^2 \sin \theta \cos \theta \delta \theta \right\} dx$$

En intégrant par parties et en tenant compte des conditions aux limites la condition d'équilibre s'écrit :

$$\mu_0 \chi_a B^2 \sin \theta \cos \theta - K_{22} \frac{d^2 \theta}{dx^2} = 0$$

$$\text{Si l'on pose : } \xi_2(B) = \sqrt{\frac{K_{22}}{\mu_0 \chi_a}} \times \frac{1}{B}$$

$$\text{l'équation précédente devient : } \xi_2^2 \frac{d^2 \theta}{dx^2} - \sin \theta \cos \theta = 0$$

et l'on montre que l'on obtient finalement en tenant compte des conditions aux limites :

$$\tan \frac{\theta}{2} = \exp \frac{-x}{\xi_2(B)}$$

Cette équation montre que l'épaisseur de la zone de transition est essentiellement définie par $\xi_2(B)$.

Dans un champ de 3 400 Gauss, avec la valeur de K_{22} pour le M.B.B.A. à 295 K [17], la longueur de cohérence est égale à 4.10^{-6} m. Ceci est une propriété très importante des cristaux liquides car elle montre qu'en présence de faibles perturbations on peut introduire des distorsions de structures qui sont à l'échelle de quelques longueurs d'ondes optiques.

D'autre part ceci montre que dans les expériences de R.M.N. ou R.P.E. puisque les échantillons utilisés ont un diamètre de quelques millimètres on pourra négliger les effets de parois et admettre que le cristal liquide nématique est totalement aligné par le champ magnétique appliqué.

Précédemment nous avons raisonné dans le cas d'un nématique soumis par les parois et le champ magnétique appliqué, à une contrainte de torsion. Ce calcul peut être généralisé au cas où plusieurs distorsions interviennent simultanément et dans l'hypothèse de l'approximation élastique à une cons-

.../...

tante $K_{ii} = K$ les effets d'alignement par les parois décroissent exponentiellement et la longueur de cohérence magnétique prend alors la forme :

$$(I-15) \quad \xi(B) = \sqrt{\frac{K}{\mu_0 \chi_a}} \times \frac{1}{B}$$

Une autre manière d'observer l'action d'un champ sur un échantillon de cristal liquide est de disposer ce dernier entre deux parois distantes de d et d'observer par des mesures optiques ou macroscopiques la transition de FREDERIKS [19] qui intervient sur les propriétés observées pour un certain champ critique B_c à partir duquel l'orientation magnétique devient prépondérante. Ce champ critique obéit à l'équation suivante :

$$B_c = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K}{\mu_0 \chi_a}}$$

c) ACTION D'UN CHAMP ELECTRIQUE

L'action d'un champ électrique sur des échantillons de cristaux liquides, bien qu'elle n'intervienne pas dans les résultats expérimentaux que nous exposerons par la suite, mérite d'être brièvement décrite car elle est à l'origine de nombreuses applications pratiques des cristaux liquides en opto-électronique.

Le champ électrique, par l'intermédiaire de l'anisotropie diélectrique, exerce sur un cristal liquide une influence comparable à celle décrite précédemment :

Si chaque molécule possède un moment dipolaire permanent dirigé approximativement suivant son grand axe moléculaire ($\epsilon_{//} > \epsilon_{\perp}$) ce dipôle peut être orienté par la présence d'un champ électrique parallèle au grand axe moléculaire alors qu'un champ perpendiculaire à cet axe n'a que de faibles effets. Si le moment dipolaire est normal au grand axe moléculaire $\epsilon_{//} < \epsilon_{\perp}$ en présence d'un champ électrique les molécules tendent à s'aligner perpendiculairement à la direction du champ. Pour le M.B.B.A. on a : $\epsilon_{\perp} / \epsilon_{//} = 1,12$ tandis que pour le E.B.B.A. $\epsilon_{\perp} / \epsilon_{//} = 1,07$. Comme précédemment on peut définir une longueur de cohérence électrique $\xi(E)$.

Cependant il a été très souvent remarqué [20] que des cristaux liquides nématiques ne s'alignaient pas toujours suivant leur direction de polarisabilité maximale ; en particulier lorsque $\epsilon_{//} < \epsilon_{\perp}$ il arrive très souvent que les grands axes moléculaires s'alignent pratiquement parallèlement au champ électrique plutôt que suivant leur direction de stabilité diélectrique. Cet effet d'alignement hydrodynamique est dû à l'anisotropie de conductivité qui en créant des charges d'espace provoque l'apparition de champs électriques locaux déstabilisants. Cette instabilité est utilisée dans les dispositifs de visualisation qui fonctionnent suivant le principe de diffusion dynamique de la lumière [21] .

Un échantillon de cristal liquide peut en outre être polarisé en présence d'un champ électrique ; cette polarisation est due aux déformations de flexion et d'éventail d'un échantillon originellement uniformément orienté. Cette polarisation induite par les distorsions appelées encore effet "flexoélectrique" a été proposée pour la première fois par MEYER [22] .

C - FLUCTUATIONS D'ORIENTATION

Les expériences de diffusion de la lumière mettent en évidence des fluctuations spontanées dans les mésophases nématiques. Dans les cristaux liquides nématiques soumis à l'action d'un champ magnétique il existe des fluctuations collectives [23][24] de faible amplitude autour de la direction préférentielle d'alignement $\vec{n}_0$. Soient $\delta n_{\alpha}(\vec{r})$ les composantes de ces fluctuations ; au premier ordre $\delta n_z(\vec{r}) = 0$

Les décompositions de Fourier de ces composantes s'écrivent :

$$\delta n_{\alpha}(q) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \delta n_{\alpha}(\vec{\pi}) e^{i \vec{q} \cdot \vec{\pi}} d\vec{\pi}$$

$\vec{q}$ est le vecteur d'onde.

L'énergie de distorsion associée à ces déformations s'exprime à partir de la formule I-13 ; si l'on tient compte du terme correspondant à l'effet du champ magnétique l'énergie libre du nématique s'écrit au deuxième

.../...

ordre en $\delta n_\alpha(q)$:

$$(I-16) \quad f = f_0 + \frac{1}{2} \sum_q K \left[q^2 + \frac{1}{\xi^2(B)} \right] \left[|\delta n_x(q)|^2 + |\delta n_y(q)|^2 \right]$$

$\xi(B)$ est la longueur de cohérence magnétique $= \sqrt{\frac{K}{\mu_0 \chi_\alpha}} \frac{1}{B}$

K est la constante élastique commune aux trois distorsions fondamentales dans le cas de l'approximation à une seule constante élastique.

Dans le cadre d'une structure continue, DE GENNES [24] a montré que les fonctions de corrélation des composantes de ces fluctuations collectives obéissaient en présence d'un champ magnétique à l'équation :

$$(I-17) \quad \langle \delta n_\alpha(\vec{r}_1) \cdot \delta n_\alpha(\vec{r}_2) \rangle = \frac{1}{4\pi} \frac{kT}{KR} \exp - \frac{R}{\xi^2}$$

avec $\vec{R} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$

Cette formule met en évidence les corrélations d'orientation dans les cristaux liquides. En l'absence de champ magnétique ξ est infini et les corrélations d'orientation décroissent lentement et de façon continue avec la distance. En particulier il est impossible de définir une distance pour laquelle les corrélations d'orientation disparaissent brutalement comme le décrivait la théorie des "Swarms" [25]. C'est pour cette raison que la théorie des phases nématiques a été exposée à l'aide de la théorie du "continuum" qui est actuellement considérée comme le concept décrivant de la façon la plus satisfaisante la structure des mésophases.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ROSE M.E., Elementary Theory of Angular Momentum Wiley Y. New York (1957)
- [2] SAUPE A, Z. Naturforsch 19a, 161 (1964)
- [3] FALLE H.R., LUCKHURST G.R. J. Magn. Res. 3, 161 (1970)
- [4] JEN S. Thèse Harvard University Cambridge, Massachusetts (1975)
- [5] SCHNUR J.M., Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 23, 155 (1973)
- [6] DE GENNES P.G. The Physics of Liquid Crystals Clarendon Press Oxford (1974)
- [7] BALZARINI D. Phys. Rev. Lett. 25, 914 (1970)
- [8] MAIER W., SAUPE A., Z. Naturforsch 13a, 564 (1958); 14a, 882 (1959);
15a, 287 (1960)
- [9] ONSAGER L. Ann. New York Acad. Sc. 51, 627 (1949)
- [10] LASHER G. J. Chem. Phys. 53, 4141 (1970)
- [11] POPLÉ J.A., Proc. Roy. Soc. A 221, 498 (1954)
- [12] SWEET J.R., STEELE W.A., J. Chem. Phys. 47, 3022 (1967)
- [13] HUMPHRIES R.L., JAMES P.G., LUCKHURST G.R. , J. Chem. Soc. Faraday
Trans. II, 68, 1031 (1972)
- [14] ZOCKER H., Trans. Faraday Soc. 29, 945 (1933)
- [15] OSEEN C.W. Trans. Faraday Soc. 29, 883 (1933)
- [16] FRANK F.C. Discus. Faraday Soc. 25, 19 (1958)
- [17] RONDELEZ F. HULIN J.P. Solid State Commun. 10, 1009 (1972)
- [18] CHATELAIN P. Bull. Soc. Fr. Miner, 66, 105 (1943)
- [19] FREDERIKS V., ZOLINA V. Trans. Faraday Soc. 29, 919 (1933)
- [20] CARR E.F., Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 7, 253 (1969)

.../...

- [21] HEILMEIER G.H., ZANONI L.A., BARTON L.A., Proc. I.E.E.E. 56 1162 (1968)
- [22] MEYER R.B., Phys. Rev. Letters 22, 918 (1969)
- [23] DE GENNES P.G., Cr. Hebd. Seanc. Acad. Sc. Paris, 266, 15 (1968)
- [24] DE GENNES P.G., The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press Oxford (1974)
- [25] GRAY G.W., Molecular Structure and the properties of liquid crystals Academic Press New York (1962)

DEUXIEME PARTIE

THÉORIE DE L'ABSORPTION MAGNÉTIQUE

Dans cette partie nous avons traité le problème de l'absorption magnétique à l'aide de la théorie de la matrice densité exprimée dans le formalisme utilisé par ABRAGAM [1] . Nous avons raisonné sur des spins notés $\vec{I}$ qui pourront tout aussi bien représenter les spins nucléaires que les spins électroniques. Cette étude est d'autre part limitée au cas des milieux fluides, les seuls que nous ayons utilisés expérimentalement, dans lesquels les interactions entre les différents porteurs de spins se présentent comme des fonctions aléatoires du temps par suite du mouvement relatif des spins.

1 - SYSTEME DE SPINS SOUMIS A UN CHAMP RADIO-FREQUENCE DE FAIBLE AMPLITUDE

Dans ce chapitre nous allons rappeler les théories de la Résonance Magnétique, dues à ABRAGAM [1], REDFIELD [2], BLOCH [3] et KUBO et TOMITA [4], qui permettent de décrire les spectres de R.M.N. ou de R.P.E. en milieu fluide.

Soit un système de spins placé dans un champ magnétique continu $\vec{B}_0$ dirigé suivant l'axe Oz du référentiel fixe (O, x y z) lié au laboratoire. Si l'on applique un champ de radio(ou hyperfréquence) $B_1 \cos \omega t$ polarisé linéairement suivant l'axe Ox le système acquiert alors une aimantation moyenne dont la composante suivant l'axe Ox est :

$$(II-1) \quad \mathcal{M} = \langle M_x \rangle = \gamma \hbar \langle I_x \rangle = B_1 \left\{ \chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t \right\} ; I_x = \sum_j I_{xj}$$

χ étant la susceptibilité complexe : $\chi = \chi' - i \chi''$ où χ' et χ'' représentent respectivement la dispersion et l'absorption magnétique.

Donc χ'' détermine l'absorption de l'énergie radio ou hyperfréquence, par l'échantillon, qui est détectée par la variation du coefficient de surtension de la bobine porte échantillon, dans le cas de la R.M.N., ou de la cavité hyperfréquence, dans le cas de la R.P.E.. L'expression précédente de $\langle M_x \rangle$ n'est valable que dans la théorie de la représentation linéaire ou de non saturation : $\chi(\omega)$ est indépendant de l'amplitude du champ radiofréquence appliqué.

$$\text{D'autre part } \langle M_x \rangle = \text{tr} \{ \rho M_x \}$$

où ρ représente la matrice densité, opérateur statistique décrivant le système de spins.

Si $\mathcal{H}$ représente l'Hamiltonien total du système de spins en l'absence de champ radiofréquence l'opérateur statistique du système en équilibre à une température T sera :

$$\rho(0) = \frac{\exp \left\{ - \mathcal{H} / kT \right\}}{\text{tr} \exp \left\{ - \mathcal{H} / kT \right\}}$$

En présence du champ radiofréquence l'équation d'évolution de l'opérateur densité est décrite par :

$$-i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = \left[\rho, \mathcal{H} - V\gamma\hbar I_x B_1 \cos \omega t \right]$$

V est le volume de l'échantillon.

Pour résoudre cette équation il est commode d'introduire l'opérateur ρ^* tel que :

$$\rho^* = e^{i\hbar^{-1}\mathcal{H}t} \rho e^{-i\hbar^{-1}\mathcal{H}t}$$

qui conduit à l'équation d'évolution :

$$i\hbar \frac{\partial \rho^*}{\partial t} = -\gamma V\hbar B_1 \left[e^{i\hbar^{-1}\mathcal{H}t} I_x e^{-i\hbar^{-1}\mathcal{H}t}, \rho^* \right] \cos \omega t$$

dont la solution, au temps t , et au premier ordre en B_1 peut s'écrire :

$$\rho^*(t) = \rho^*(-\infty) - i\gamma V B_1 \int_{-\infty}^t \left[\rho^*(-\infty), e^{i\hbar^{-1}\mathcal{H}t''} I_x e^{-i\hbar^{-1}\mathcal{H}t''} \right] \cos \omega t'' dt''$$

On a supposé que le champ radio (ou hyper) fréquence a été appliqué lorsque l'échantillon était en équilibre thermique :

$$\rho(-\infty) = \rho(0) = \rho^*(-\infty)$$

On obtient alors en revenant à l'opérateur ρ :

$$\rho(t) = \rho(0) - i\gamma V B_1 \int_0^\infty \cos \omega(t-t') \left[\rho(0), e^{-i\hbar^{-1}\mathcal{H}t'} I_x e^{i\hbar^{-1}\mathcal{H}t'} \right] dt'$$

.../...

avec $t' = t - t''$

L'aimantation transversale étant nulle en l'absence du champ radio (ou hyper) fréquence, $\langle M_x(-\infty) \rangle$ satisfait à la relation :

$$\langle M_x(-\infty) \rangle = \text{tr} \{ \rho(-\infty) M_x \} = 0$$

$$\begin{aligned} \langle M_x \rangle &= -iV\gamma^2\hbar B_1 \text{tr} \left\{ \int_0^\infty \cos \omega(t-t') \left[\rho(0), e^{-i\hbar^{-1}\mathcal{H}t'} I_x e^{i\hbar^{-1}\mathcal{H}t'} \right] I_x dt' \right\} \\ &= -iV\gamma^2\hbar B_1 \cos \omega t \int_0^\infty \text{tr} \left\{ \left[\rho(0), e^{-i\hbar^{-1}\mathcal{H}t'} I_x e^{i\hbar^{-1}\mathcal{H}t'} \right] I_x \right\} \cos \omega t' dt' \\ &\quad - iV\gamma^2\hbar B_1 \sin \omega t \int_0^\infty \text{tr} \left\{ \left[\rho(0), e^{-i\hbar^{-1}\mathcal{H}t'} I_x e^{i\hbar^{-1}\mathcal{H}t'} \right] I_x \right\} \sin \omega t' dt' \end{aligned}$$

En rapprochant ce résultat de l'équation II-1, $\chi''(\omega)$ s'écrit :

$$\chi''(\omega) = -iV\gamma^2\hbar \int_0^\infty \sin \omega t' \text{tr} \left\{ \left[\rho(0), e^{-i\hbar^{-1}\mathcal{H}t'} I_x e^{i\hbar^{-1}\mathcal{H}t'} \right] I_x \right\} dt'$$

Si l'on tient compte du fait que les températures sont suffisamment élevées pour permettre l'utilisation d'un développement limité de la matrice densité à l'équilibre :

$$\rho(0) \approx 1 - \frac{\mathcal{H}}{kT} \quad \text{tr} 1$$

si d'autre part on introduit l'opérateur de HEISENBERG pour exprimer $I_x(t)$:

$$I_x(t) = e^{i\hbar^{-1}\mathcal{H}t} I_x e^{-i\hbar^{-1}\mathcal{H}t}$$

qui satisfait à l'équation d'évolution :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} I_x(t) = [I_x(t), \mathcal{H}]$$

il est possible de montrer que $\chi''(\omega)$ peut s'écrire :

$$\chi''(\omega) = \frac{-\gamma^2 V \hbar^2}{kT} \frac{1}{\text{tr} 1} \int_0^\infty \sin \omega t' \frac{\partial}{\partial t'} \left(\text{tr} \{ I_x(t') \cdot I_x \} \right) dt' \dots / \dots$$

Une intégration par parties conduit à :

$$\chi''(\omega) = \frac{\gamma^2 \hbar^2 \omega}{kT \text{tr} 1} \int_0^\infty \cos \omega t \text{tr} \{ I_x(t) \cdot I_x \} dt$$

Si l'on introduit la fonction de corrélation du moment angulaire de spin : $G(t) = \langle I_x(t) I_x \rangle$ qui dans l'approximation des hautes températures peut s'écrire :

$$(II-2) \quad G(t) = \text{tr} \{ I_x(t) \cdot I_x \}$$

on obtient :

$$(II-3) \quad \frac{\chi''(\omega)}{\omega} = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{kT \text{tr} 1} \int_0^\infty G(t) \cos \omega t dt.$$

Dans les expériences de Résonance Magnétique l'Hamiltonien total du système de spin se divise en deux parties :

$$(II-4) \quad \mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t)$$

$\mathcal{H}_0$ est un terme principal indépendant du temps alors que $\mathcal{H}_1(t)$ est un terme perturbateur représenté par un opérateur aléatoire stationnaire. $\mathcal{H}_0$ donne naissance au spectre de base dans lequel l'absorption magnétique est représentée par un spectre constitué de raies infiniment étroites ; la susceptibilité magnétique pouvant s'écrire :

$$\chi''_0(\omega) = \sum_{\alpha} A_{\alpha} \delta(\omega - \omega_{\alpha})$$

La partie de l'Hamiltonien du système de spins dépendante du temps donne quant à elle, naissance à une perturbation qui produit les phénomènes de relaxation et les élargissements de raies.

2 - ETUDE DE LA FORME DES COURBES D'ABSORPTION

[2,3,4,5,6,7,8]

Dans le paragraphe précédent nous avons établi que la susceptibilité magnétique pouvait s'exprimer à l'aide de la fonction de corrélation du moment angulaire de spin :

$$G(t) = \text{tr} \{ I_x(t) \cdot I_x \}$$

Cette fonction de corrélation est déterminée, sous certaines conditions, en résolvant l'équation différentielle (voir annexe I) :

$$(II-5) \quad \frac{d}{dt} I_{x_{\alpha\alpha'}}(t) = i\hbar^{-1} (E_{\alpha} - E_{\alpha'}) I_{x_{\alpha\alpha'}}(t) + \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} I_{x_{\beta\beta'}}(t)$$

$|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ sont les états propres de l'Hamiltonien non perturbé H_0 dont les valeurs propres sont E_{α} et E_{β} . $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$ sont des coefficients dont l'ensemble constitue une matrice appelée matrice de relaxation.

Si la fonction de forme normalisée du spectre d'absorption est définie par $f(\omega)$:

$$(II-6) \quad f(\omega) = \frac{4}{\pi} \int_0^{\infty} G(t) \cos \omega t \, dt$$

D'après les équations II-2, II-5 et II-6 on trouve que pour une transition entre les états de spins $|\alpha\rangle$ et $|\alpha'\rangle$:

$$(II-7) \quad G(t) = 2 \cos \omega_0 t \, e^{-t/T_2} \text{ puisque } G(t) \text{ est une fonction paire de } t ;$$

$$(II-8) \quad \omega_0 = \hbar^{-1} (E_{\alpha} - E_{\alpha'}) - \text{Im } R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}$$

$$(II-9) \quad T_2^{-1} = -\text{Re } R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}$$

la fonction de forme normalisée devient :

$$(II-10) \quad f(\omega) = \frac{4}{\pi} \frac{T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}$$

.../...

La courbe d'absorption a donc une forme Lorentzienne avec une fréquence de résonance ω_0 et une largeur caractérisée par le temps de relaxation transversal T_2 .

Les résultats précédents montrent l'importance de la matrice de relaxation $R_{\alpha\alpha',\beta\beta'}$, dont la détermination est rapellée dans l'annexe I . La connaissance de cette matrice de relaxation permet de résoudre l'équation différentielle du moment angulaire de spin et ainsi de calculer la fonction de corrélation $G(t)$ dont la transformée de FOURIER représente la courbe d'absorption magnétique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ABRAGAM A., The principles of Nuclear Magnetism Oxford University Press London (1961)
- [2] REDFIELD A.G., I.B.M. J. Res. Develop. 1, 19 (1957)
- [3] BLOCH F., Phys. Rev. 102, 104 (1956)
- [4] KUBO R., TOMITA K., J. Phys. Soc. Japan, 9, 888 (1954)
- [5] FREED, J.H., FRAENKEL G.K., J. Chem. Phys. 39, 3, 326 (1963)
- [6] KIVELSON D., J. Chem. Phys. 27, 1087 (1957)
- [7] KIVELSON D., J. Chem. Phys. 33, 1094 (1960)
- [8] FREED J.H., Electron Spin Relaxation in Liquids Edit. by Muus L.T. et Atkins P.W. Plenum Press New York- London (1972)

TROISIEME PARTIE

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE DE RADICAUX STABLES
DISSOUS EN MILIEUX FLUIDES ISOTROPES ET ANISOTROPES

1 - ANALYSE D'UN SPECTRE DE R.P.E.

A - GENERALITES

La Résonance Paramagnétique Electronique est une technique spectroscopique d'étude des transitions induites entre les niveaux ZEEMAN d'un système de noyaux et d'électrons considérés comme des particules douées de moments magnétiques et soumises à l'action d'un champ magnétique statique.

Les interactions magnétiques entre spins électroniques ou entre les spins électroniques et les spins nucléaires affectent les niveaux d'énergie des spins électroniques. En milieu fluide certaines de ces interactions sont indépendantes du temps, alors que d'autres voient leur influence modulée par les mouvements moléculaires. L'étude des spectres de R.P.E. permettra donc d'obtenir des renseignements sur les interactions inter ou intramoléculaires et aussi d'accéder à certains paramètres du mouvement. Les transitions surviennent entre deux niveaux si l'échantillon est irradié par un champ électromagnétique de fréquence compatible avec l'énergie séparant les deux niveaux. Dans ce mémoire nous traiterons uniquement le cas des systèmes moléculaires dans lesquels les propriétés magnétiques sont dues seulement au moment angulaire de spin $\vec{S}$. Pour des expériences de R.P.E. réalisées en bande X (onde électromagnétique de fréquence de 9,5 GHz) les énergies magnétiques sont beaucoup plus petites que l'énergie thermique kT aux températures usuelles et les différences de populations entre les divers niveaux magnétiques, qui obéissent à une répartition suivant une loi de distribution de BOLTZMANN, sont faibles mais néanmoins responsables du signal détecté par R.P.E.. En fait lorsque l'échantillon est irradié par le champ micro-onde il absorbe de l'énergie et est excité vers les niveaux d'énergie les plus hauts. Par suite de l'émission stimulée les transitions inverses se produisent simultanément ; cependant le niveau d'énergie le plus bas étant le plus peuplé il en résulte globalement une absorption d'énergie.

Ces mécanismes seuls ne peuvent pas expliquer la détection continue du phénomène; en effet l'égalisation des populations des niveaux d'énergie causerait une disparition du phénomène par saturation. Ce sont les mécanismes de relaxation qui ramènent le système à son état d'équilibre, au sens de BOLTZMANN, après la perturbation apportée par l'absorption d'énergie. La vitesse à laquelle l'équilibre thermique du système est restauré est définie par un temps caractéristique appelé le temps de relaxation longitudinal ou temps de relaxation spin-réseau : T_1 . Ce temps de relaxation qui limite la durée de vie des spins dans un état énergétique donné affecte, par suite du principe d'incertitude de HEISENBERG, la largeur des raies de résonance qui seront alors de l'ordre de T_1^{-1} .

Cependant même sous des conditions de faible puissance micro-onde les élargissements de raies sont habituellement causés par d'autres mécanismes de relaxation qui modulent les niveaux énergétiques sans produire de transitions entre eux. Ces processus qui conservent l'énergie ZEEMAN totale sont caractérisés par un temps de relaxation T_2 appelé temps de relaxation transversal.

L'étude des fréquences de transition (décomposition hyperfine) et des largeurs de raies d'un spectre de R.P.E. permettra donc d'analyser, lorsque l'Hamiltonien décrivant l'état énergétique du système aura été résolu, les interactions magnétiques existant dans le système de spins et les mouvements des spins électroniques.

Dans les paragraphes qui suivent les résolutions de l'Hamiltonien de spin seront faites dans le cas où les sondes radicalaires sont dissoutes dans un cristal liquide en phase nématique ; les expressions obtenues seront également simplifiées dans le cas de milieux fluides isotropes.

B - L'HAMILTONIEN DE SPIN

Le calcul de l'énergie d'un système composé d'électrons et de noyaux est extrêmement complexe. Un électron de charge e et de moment magnéti-

que $g\beta \vec{S}$ en tant que charge électrostatique est soumis à l'attraction des noyaux et à la répulsion des autres électrons. En tant que charge électrostatique en déplacement on peut lui associer un moment magnétique orbital pouvant interagir avec le champ magnétique statique $\vec{B}_0$. Puisqu'il possède un moment magnétique de spin il peut interagir avec un champ externe $\vec{B}_0$ et avec tous les champs magnétiques locaux. Mais les interactions électriques sont au moins 10.000 fois plus importantes que les interactions magnétiques. Ces dernières pourront alors être considérées comme des perturbations d'un état électrique donné.

Si une molécule de spin électronique total $\vec{S}$ est placée dans un champ magnétique statique $\vec{B}_0$, elle acquiert l'énergie :

$$E = g\beta \vec{B}_0 \cdot \vec{S} \quad g, \text{ facteur de LANDE} ; \beta, \text{ magnéton de BORH}$$

La plupart des molécules rencontrées, en particulier celles qui nous serviront de solvant, sont des molécules diamagnétiques ($S = 0, S_z = 0$); l'action du champ magnétique ne lève aucune des dégénérescences des états de spin électronique.

Par contre les mono-radicaux que nous utiliserons sont des molécules paramagnétiques ($S = \frac{1}{2}$) dont la dégénérescence énergétique ($S_z = \pm \frac{1}{2}$) est levée par le champ magnétique. Dans ce mémoire nous n'étudierons pas des systèmes radicalaires comprenant des biradicaux ($S = 1$) et nous n'aborderons pas les problèmes particuliers qui existent pour leurs interactions magnétiques.

En Résonance Paramagnétique Electronique on se limite en général à un Hamiltonien $\mathcal{H}$ qui comprend les interactions suivantes :

- Interaction ZEEMAN électron-champ appliqué.
- Interaction de contact électron-noyau.
- Interaction dipolaire intramoléculaire électron-noyau.
- Interaction intermoléculaire électron-électron.
- Interaction de rotation de spin.

.../...

La technique de l'Hamiltonien de spin introduite par ABRAGAM et PRYCE [1] consiste à montrer que l'Hamiltonien $\mathcal{H}$ possède dans la suite des $\prod (2S+1) \prod (2I+1)$ fonctions de spin les mêmes éléments de matrice qu'un Hamiltonien fictif (Hamiltonien de spin) dans lequel les seuls opérateurs sont des opérateurs de spin. Dans le formalisme de cet Hamiltonien les interactions précédentes deviennent :

- Interaction ZEEMAN électron-champ appliqué

$$\mathcal{H}_Z = \beta \vec{B}_0 \cdot \tilde{g} \cdot \vec{S}$$

$\tilde{g}$ étant le tenseur de décomposition spectroscopique de l'électron et β le magnéton de BORH

- Interaction intra-moléculaire électron-noyau (couplage hyperfin)

Les interactions entre les spins électroniques et nucléaires comprennent une partie dipolaire qui sera représentée par le tenseur $\tilde{A}'$, symétrique et à trace nulle, et une partie dite de contact à laquelle est associée une constante de couplage isotrope a définie par :

$$a = \frac{8\pi}{3} g g_N \beta \beta_N \psi(0)$$

$\psi(0)$ représentant la densité de spin électronique au niveau du noyau.

L'Hamiltonien de spin correspondant à la somme de ces deux interactions s'exprime :

$$\mathcal{H}_{SI} = \vec{I} \cdot \tilde{A} \cdot \vec{S} \quad ; \quad \tilde{A} = \tilde{A}' + a \tilde{1}$$

- Interaction intermoléculaire électron-électron

De la même façon que précédemment l'Hamiltonien de spin comprend une partie dipolaire correspondant à l'interaction entre les spins électroniques et un terme isotrope représentant l'intégrale d'échange des électrons

paramagnétiques i et j.

$$\mathcal{H}_{ss} = \sum_{i \neq j} \vec{S}_i \cdot \tilde{D}_{ij} \cdot \vec{S}_j + \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

Ce type d'interaction pourra être négligé lorsque les mono-radicaux seront dissous en très faible concentration dans un solvant diamagnétique.

- Interaction de rotation de spin [2]

Cette interaction, qui provient de l'interaction du spin avec le moment angulaire de rotation de la molécule $\vec{J}$, s'écrit :

$$\mathcal{H}_{SR} = \vec{J} \cdot \tilde{C} \cdot \vec{S}$$

$\tilde{C}$ représente le tenseur d'interaction de rotation de spin.

Remarque :

Pour les deux premiers types d'interactions, qui seront ceux dont nous tiendrons compte dans l'analyse de nos résultats expérimentaux, les tenseurs $\tilde{g}$ et $\tilde{A}$ peuvent en général être simultanément diagonalisés dans un même système d'axes (x,y,z) ; trois composantes suffisent alors à les définir totalement :

$$\tilde{g} = \begin{pmatrix} g_x & 0 \\ 0 & g_y \\ & & g_z \end{pmatrix} ; \quad \tilde{A} = \begin{pmatrix} A_x & 0 \\ 0 & A_y \\ & & A_z \end{pmatrix} .$$

C - RESOLUTION DE L'HAMILTONIEN DE SPIN STATIQUE D'UN RADICAL DILUE EN MILIEU FLUIDE ISOTROPE OU ANISOTROPE

Dans cette partie nous nous limiterons à l'étude des mono-radicaux ($\vec{S} = \frac{1}{2}$) dissous à faible concentration en milieu fluide ; les seules interactions magnétiques à prendre en considération sont alors l'interaction ZEEMAN

.../...

électron-champ appliqué et l'interaction hyperfine intramoléculaire électron-noyau.

L'Hamiltonien de spin pour un tel système peut être exprimé sous la forme :

$$\mathcal{H} = \sum_L \mathcal{H}^L$$

Chacun des $\mathcal{H}^L$ est une somme de produits de fonctions sphériques des tenseurs d'interactions magnétiques $F_{\lambda}^{(\ell,m)}$ et d'opérateurs de la mécanique quantique $A_{\lambda}^{(\ell,m)}$ liés aux spins ou aux champs magnétiques [1], [3], [4] :

$$\mathcal{H}^L = \sum_{\lambda, m} F_{\lambda}^{L, -m} A_{\lambda}^{L, m}$$

où λ représente le type d'interaction bilinéaire (ZEEMAN ou hyperfine dans le cas examiné ici). Les fonctions $F_{\lambda}^{(\ell,m)}$ s'expriment commodément dans le système d'axes moléculaire tandis que les opérateurs de spin sont habituellement définis dans le système d'axes lié au laboratoire. On passe du système d'axes moléculaire au système d'axes lié au laboratoire par l'intermédiaire des matrices de rotation de WIGNER [5] .

L'Hamiltonien de spin du système s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = \sum_{L, \lambda, \ell, m} F_{\lambda}^{L, -m} \mathcal{D}_{\ell m}^L(\alpha, \beta, \gamma) A_{\lambda}^{L, \ell}$$

$\mathcal{D}_{\ell m}^L(\alpha, \beta, \gamma)$ représente un élément de matrice de l'opérateur de rotation qui transforme le système d'axes moléculaire dans le système d'axes lié au laboratoire. α, β et γ représentent les angles d'Euler de la transformation d'un système à l'autre. En milieu liquide ces angles dépendent du temps et permettent de décrire les mouvements moléculaires.

Pour les radicaux qui sont étudiés dans ce mémoire les expressions des composantes sphériques irréductibles, correspondant aux interactions magnétiques et aux opérateurs de spin, s'expriment [3], [4], [6] :

$$A_{SI}^{0,0} = S_z I_z + \frac{1}{2} (S_+ I_- + S_- I_+)$$

$$A_{SI}^{2,0} = \left(\frac{8}{3}\right)^{1/2} \left[S_z I_z - \frac{1}{4} (S_+ I_- + S_- I_+) \right]$$

$$A_{SI}^{2,\pm 1} = \mp (S_z I_{\pm} + S_{\pm} I_z)$$

$$A_{SI}^{2,\pm 2} = S_{\pm} I_{\pm}$$

$$F_{SI}^{0,0} = \frac{1}{3} (A_x + A_y + A_z) = \alpha$$

$$F_{SI}^{2,0} = (6)^{-1/2} \pi (2A_z - A_x - A_y) = -\left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} b ; b = -\frac{\pi}{3} (2A_z - A_x - A_y)$$

$$F_{SI}^{2,\pm 1} = 0$$

$$F_{SI}^{2,\pm 2} = \frac{1}{2} \pi (A_x - A_y) = \frac{1}{2} c ; c = \pi (A_x - A_y)$$

(III-1)

$$A_{BS}^{0,0} = B_0 S_z$$

$$A_{BS}^{2,0} = \left(\frac{8}{3}\right)^{1/2} B_0 S_z$$

$$A_{BS}^{2,\pm 1} = \mp B_0 S_{\pm}$$

$$A_{BS}^{2,\pm 2} = 0$$

$$F_{BS}^{0,0} = \frac{1}{3} (g_x + g_y + g_z) = g$$

$$F_{BS}^{2,0} = (24)^{-1/2} \beta \hbar^{-1} (2g_z - g_x - g_y) = -\left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \Delta g ; \Delta g = -\frac{\beta \hbar^{-1}}{6} (2g_z - g_x - g_y)$$

$$F_{BS}^{2,\pm 1} = 0$$

$$F_{BS}^{2,\pm 2} = \frac{1}{4} \beta \hbar^{-1} (g_x - g_y) = \frac{1}{2} S g ; S g = \frac{\beta \hbar^{-1}}{2} (g_x - g_y)$$

A_x , A_y et A_z sont exprimés en Hz dans les expressions précédentes.

Par suite de la symétrie de la mésophase par rapport à la direction du champ magnétique appliqué la partie statique de l'Hamiltonien est inva-

.../...

riante pour les rotations d'axe parallèle au directeur :

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{\lambda, L, m} (-1)^m F_{\lambda}^{L, -m} \langle \mathcal{D}_0^L m \rangle A_{\lambda}^{L, 0}$$

$$(III-2) \quad \langle \mathcal{H} \rangle = \mathcal{H}_0 + \sum_{\lambda, m} (-1)^m F_{\lambda}^{2, -m} \langle \mathcal{D}_0^2 m \rangle A_{\lambda}^{2, 0}$$

Dans l'approximation du champ fort $\mathcal{H}_0$ correspond à l'Hamiltonien statique déterminé dans le cas d'un liquide isotrope :

$$\mathcal{H}_0 = g\beta B_0 S_z + a \vec{S} \cdot \vec{I}$$

L'effet de l'anisotropie des mouvements moléculaires d'une sonde radicalaire dissoute dans un cristal liquide en phase nématique perturbe la position des raies du spectre de structure hyperfine.

Si l'on fixe au radical un système d'axes (x, y, z), qui peut être par exemple le système d'axes principal des interactions magnétiques, les orientations relatives par rapport à la direction Z du champ appliqué sont définies par :

$$\vec{x} \cdot \vec{Z} = \cos \theta_1(t)$$

$$\vec{y} \cdot \vec{Z} = \cos \theta_2(t)$$

$$\vec{z} \cdot \vec{Z} = \cos \theta_3(t)$$

L'orientation moyenne de ces axes par rapport au champ magnétique appliqué peut être exprimée à l'aide des paramètres d'ordre :

$$(III-3) \quad S_i = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_i - 1 \rangle \quad ; \quad i = 1, 2, 3.$$

$$\sum_i S_i = 0$$

Ces paramètres d'ordre s'expriment [7] en fonction des valeurs moyennes des matrices de WIGNER :

$$(III-4) \quad S_3 = \langle \mathcal{D}_{00}^2 \rangle \quad ; \quad S_1 - S_2 = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \left[\langle \mathcal{D}_{02}^2 \rangle + \langle \mathcal{D}_{0-2}^2 \rangle \right]$$

Si l'on reporte les expressions du système III-1 dans l'équation III-2 en exprimant les valeurs moyennes des matrices de WIGNER par les relations III-4 on montre facilement que dans la phase nématique les valeurs de la "constante" de couplage hyperfin et du facteur de décomposition spectroscopique sont des fonctions des paramètres d'ordre :

$$(III-5) \quad \begin{aligned} \langle g \rangle_{\text{nématique}} &= g_{\text{isotrope}} + \frac{1}{3} (2g_z - g_x - g_y) S_3 + \frac{1}{3} (g_x - g_y) (S_1 - S_2) \\ \langle a \rangle_{\text{nématique}} &= a_{\text{isotrope}} + \frac{1}{3} (2A_z - A_x - A_y) S_3 + \frac{1}{3} (A_x - A_y) (S_1 - S_2) \end{aligned}$$

La connaissance des paramètres des interactions magnétiques des radicaux étudiés et la mesure expérimentale des caractéristiques des spectres de R.P.E., en phases nématique et isotrope, permet de déterminer les paramètres d'ordre des axes principaux de ces interactions par rapport à la direction du champ magnétique continu appliqué.

D - L'HAMILTONIEN DE SPIN DYNAMIQUE ; THEORIE DE LA RELAXATION

Le mécanisme principal de relaxation d'une sonde radicalaire dissoute en milieu fluide provient de la modulation des interactions magnétiques anisotropes par la réorientation moléculaire. Dans le cas d'une molécule paramagnétique dans laquelle le spin électronique est en interaction avec un noyau de spin $\vec{I}$ l'Hamiltonien dépendant du temps s'écrit [3][4] :

$$\mathcal{H}_1(t) = \mathcal{H}_0 - \langle \mathcal{H}_0 \rangle = \sum_{\lambda, l, m} (-1)^m F_{\lambda}^{2, -m} \left(\mathcal{D}_{l, m}^2(\alpha, \beta, \gamma; t) - \langle \mathcal{D}_{l, m}^2 \rangle \right) A_{\lambda}^{2, l}$$

.../...

Si les mouvements moléculaires qui contribuent à la relaxation se limitent à la réorientation moléculaire la dépendance temporelle de l'Hamiltonien $\mathcal{H}_e(t)$ est contenue dans les matrices de rotation de WIGNER :

$$D_{\ell m}^2(\alpha, \beta, \gamma; t).$$

Le temps de relaxation transversal T_2 associé à la transition ZEEMAN électronique entre les états $|\alpha\rangle$ et $|\alpha'\rangle$ caractérisés par le même nombre quantique magnétique nucléaire I_z est donné par la formule II-9 :

$$T_2^{-1} = -\operatorname{Re} R_{\alpha\alpha'\alpha'}$$

Dans le cas d'une raie de Résonance Paramagnétique Electronique de forme Lorentzienne le temps de relaxation est lié à la largeur de raie entre points d'inflexions par la relation :

$$(III-7) \quad \Delta B = \frac{2\hbar}{g\beta\sqrt{3}} T_2^{-1}$$

Des calculs semblables à ceux développés en Annexe II permettent de montrer que la largeur de la transition électronique, caractérisée par le nombre quantique magnétique nucléaire I_z , a une forme quadratique par rapport au nombre quantique magnétique nucléaire :

$$(III-8) \quad T_2^{-1}(I_z) = A + BI_z + CI_z^2$$

$$(III-9) \quad A = \frac{2}{3} B_0^2 \sum_m |F_{BS}^m|^2 \left[4j_{0m}(0) + 3j_{1m}(\omega_0) \right] + \frac{1}{3} I(I+1) \sum_m |F_{SI}^m| \\ \times \left\{ j_{0m}(\omega_0) + \frac{3}{2} [j_{1m}(\omega_+) + j_{1m}(\omega_-)] + 6j_{2m}(\omega_0) \right\}$$

$$B = \frac{4}{3} B_0 \sum_m \operatorname{Re} F_{SI}^m F_{BS}^{*m} \left[4j_{0m}(0) + 3j_{1m}(\omega_0) \right]$$

$$C = \frac{2}{3} \sum_m |F_{SI}^m|^2 \left\{ 4j_{0m}(0) + 3j_{1m}(\omega_0) \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \left[j_{0m}(\omega_0) + \frac{3}{2} (j_{1m}(\omega_+) + j_{1m}(\omega_-)) + 6j_{2m}(\omega_0) \right] \right\}$$

.../...

Dans la partie expérimentale nous n'analyserons pas l'influence du terme A qui est associé à un élargissement non sélectif des raies de résonance.

Les densités spectrales du mouvement sont définies par :

$$j_{lm}(\omega) = \int_0^\infty (\langle \mathcal{D}_{lm}^2(\alpha, \beta, \gamma; t_0) \mathcal{D}_{lm}^{2*}(\alpha, \beta, \gamma; t_0 + t) \rangle - \langle \mathcal{D}_{lm}^2 \rangle^2) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{III-10})$$

$$j_{lm}(\omega) = \int_0^\infty (\langle \mathcal{D}_{lm}^2(\Omega_0) \mathcal{D}_{lm}^{2*}(\Omega) \rangle - \langle \mathcal{D}_{lm}^2 \rangle^2) e^{-i\omega t} dt$$

ω_0 , $\omega_\pm$ représentent les fréquences angulaires pour les transitions entre niveaux ZEEMAN électroniques et sous niveaux ZEEMAN électroniques (termes non séculaires et pseudo-séculaires ; les termes séculaires correspondant à la fréquence 0).

Ces densités spectrales sont définies à partir de la fonction de corrélation du mouvement par :

$$j_{lm}(\omega) = \int_0^\infty g_{lm}(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (\text{III-11})$$

$$g_{lm}(t) = \langle \mathcal{D}_{lm}^2(\Omega_0) \mathcal{D}_{lm}^{2*}(\Omega) \rangle - \langle \mathcal{D}_{lm}^2 \rangle^2$$

En utilisant les propriétés d'orthogonalité des matrices de WIGNER on obtient : (III-12)

$$\langle \mathcal{D}_{lm}^2(\Omega_0) \mathcal{D}_{lm}^2(\Omega) \rangle = \int \mathcal{D}_{lm}^2(\Omega_0) P(\Omega_0) d\Omega_0 \int \mathcal{D}_{lm}^{2*}(\Omega) P(\Omega_0|\Omega; t) d\Omega$$

où $P(\Omega_0)$ et $P(\Omega_0 | \Omega; t)$ représentent respectivement les fonctions de distributions angulaires et de probabilités conditionnelles liées au mouvement moléculaire.

E - EXPRESSIONS DES DENSITES SPECTRALES DU MOUVEMENT POUR UNE REORIENTATION MOLECULAIRE EN MILIEU FLUIDE.

Dans ce chapitre nous décrivons les mouvements moléculaires au moyen de la théorie de la diffusion classique et de l'approximation des "collisions fortes". En effet l'étude en phase nématique de la relaxation électronique au moyen de l'approximation des "collisions fortes" permet, comme le montrent nos résultats expérimentaux, une très bonne analyse des mouvements moléculaires à l'aide d'un formalisme relativement simple mathématiquement.

a) THEORIE DE LA DIFFUSION [8,9,10,11]

Dans le modèle classique de DEBYE les molécules rigides assimilées à des sphères sont supposées obéir aux lois de la diffusion où le mouvement moléculaire de réorientation provient de changements infinitésimaux de direction sous l'effet des collisions moléculaires.

Le coefficient de diffusion rotationnel obéit alors à l'équation de STOKES-EINSTEIN:

$$D = \frac{kT}{8\pi a^3 \eta}$$

où η est la viscosité du milieu, T la température absolue et a le rayon moyen de la molécule.

Cette théorie peut être généralisée au cas où les molécules qui diffusent sont cylindriques ; dans ce cas la constante de diffusion précédente sera remplacée par un tenseur, dont les composantes $D_{//}$ et $D_{\perp}$ représentent les coefficients de diffusion suivant l'axe de symétrie moléculaire et suivant les axes qui lui sont perpendiculaires.

Dans un milieu, tel que les mésophases nématiques, des forces d'orientation agissent sur les sondes paramagnétiques dissoutes, de forme géométrique anisotrope, en alignant partiellement leurs grands axes moléculai-

res suivant la direction du champ magnétique appliqué ; l'expression de la fonction de distribution angulaire et de la probabilité conditionnelle qui permettent de calculer la fonction de corrélation du mouvement (formules III-11) sont alors déterminées par la résolution de l'équation de la diffusion de molécules cylindriques soumises à un potentiel d'orientation $U(\beta)$:

(III-13)

$$\nabla_{\Omega}^2 f(\Omega, t) + (\sin \beta)^{-1} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\sin \beta f(\Omega, t) \frac{\partial U}{\partial \beta} \right] = D_{\perp}^{-1} \frac{\partial f(\Omega, t)}{\partial t}$$

Dans le cas de molécules cylindriques dissoutes en phase nématique les potentiels d'orientation sont classiquement exprimés sous forme d'une somme de polynômes de LEGENDRE [12][13] :

$$(III-14) \quad U(\beta) = \sum_n \lambda_n P_n(\cos \beta)$$

Les solutions de l'équation (III-13) de la forme :

$$f(\Omega, t) = \sum_{L, l, m} c_{lm}^L(t) \mathcal{D}_{lm}^L(\Omega)$$

conduisent au système d'équations :

$$(III-15) \quad (D_{\perp})^{-1} \frac{dc_{lm}^L(t)}{dt} = \sum_{L'} (R_{lm})_{LL'} c_{lm}^{L'}(t)$$

$$(III-16) \quad (R_{lm})_{LL'} = - \left\{ L(L+1) + \left(\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} - 1 \right) m^2 \right\} \delta_{LL'} - \frac{1}{2} \sum_n \lambda_n \left[L(L+1) - L'(L'+1) + n(n+1) \right] \\ \times C(n L' L; 0 0) C(n L' L; 0 m)$$

Le système d'équations différentielles (III-15) peut être résolu par la méthode de LAPLACE et l'on détermine [10] ainsi la fonction de distribution $P(\Omega)$ et la probabilité conditionnelle $P(\Omega_0 | \Omega; t)$ qui permettent d'exprimer la fonction de corrélation :

$$(III-17) \quad P(\Omega) = 1 - \left[(R_{00})_{n0} \sum_{n, L \neq 0} \frac{R_{00}^{nL}}{|R_{00}|} \mathcal{D}_{00}^L(\Omega) \right] \\ P(\Omega_0 | \Omega; t) = P(\Omega) - \sum_{L, L' \neq 0} \sum_{l, m, k} (2L'+1) \frac{K_{lm}^{L'L}(\alpha_k)}{K'_{lm}(\alpha_k)} e^{\alpha_k t} \\ \times \left[\mathcal{D}_{lm}^{L'}(\Omega_0) - \langle \mathcal{D}_{lm}^{L'} \rangle \right] \mathcal{D}_{lm}^L(\Omega) \quad \dots / \dots$$

Les α_k sont les racines caractéristiques de la matrice :

$$\tilde{K} = [\tilde{R} - \alpha \tilde{I}]$$

Dans le cas classique des temps de corrélation modérément courts où les termes non séculaires peuvent être négligés et où les termes pseudo-séculaires $j_{\ell m}(\omega \pm) \equiv j_{\ell m}(0)$, les densités spectrales s'expriment alors par :

$$(III-18) \quad j_{\ell m}(0) = \sum_{L \neq 0} -\frac{1}{5} (2L+1) (\langle \mathcal{D}_{\ell m}^2 \mathcal{D}_{\ell m}^{L*} \rangle - \langle \mathcal{D}_{\ell m}^2 \rangle \langle \mathcal{D}_{\ell m}^L \rangle) \frac{R_{\ell m}^{L2}}{|R_{\ell m}|}$$

$R_{\ell m}^{L2}$ est le cofacteur de l'élément de matrice $(R_{\ell m})_{L2}$

$$\langle \mathcal{D}_{\ell m}^L \rangle = \int \mathcal{D}_{\ell m}^L(\Omega) P(\Omega) d\Omega ;$$

$$\langle \mathcal{D}_{\ell m}^2 \mathcal{D}_{\ell m}^{L*} \rangle = (-1)^{\ell-m} \sum_{L'} \langle P_{L'}(\cos\beta) \rangle C(L, 2, L'; \ell, \ell) C(L, 2, L'; m, -m)$$

Les temps de corrélation qui sont des fonctions de l'ordre moléculaire sont définis par la relation :

$$(III-19) \quad \tau_{L\ell m} = -\frac{1}{5} (2L+1) \frac{R_{\ell m}^{L2}}{|R_{\ell m}|}$$

Nous avons appliqué dans la partie expérimentale ce calcul, dont les bases ont été décrites par NORDIO et Col. [6][10], en déterminant numériquement, suivant la méthode décrite dans l'Annexe III, les densités spectrales du mouvement de la sonde radicalaire soumise à un potentiel de réorientation simple en ne conservant dans III-14 que les termes $n = 2$ [12].

Dans le cas d'un liquide isotrope le potentiel d'orientation $U(\beta)$ est nul, la matrice $\tilde{R}_{\ell m}$ est diagonale, les paramètres d'orientation $\langle P_L(\cos\beta) \rangle$ sont nuls sauf pour $L = 0$, et dans ces conditions les densités spectrales deviennent :

$$(III-20) \quad j_{\ell m}(\omega) = \frac{1}{5} \frac{\tau_m}{1 + \omega^2 \tau_m^2} ; \quad \tau_m = [6D_{\perp} + (D_{\parallel} - D_{\perp}) m^2]^{-1}$$

$D_{\perp}$ et $D_{\parallel}$ étant les composantes du tenseur de diffusion d'axes perpendicu-

laire et parallèle au grand axe moléculaire de la sonde.

$\tau_{\perp, //} = \frac{1}{6D_{\perp, //}}$ sont les temps de corrélation associés aux mouvements de réorientation moléculaire.

b) THEORIE DES "COLLISIONS FORTES" [14,15,16,17]

Dans cette théorie on fait l'hypothèse simplificatrice que l'orientation moléculaire après une collision est indépendante de ce qu'elle était avant la collision ; d'autre part la durée de cette collision est négligeable devant l'intervalle de temps τ qui sépare deux collisions. Le terme "collision" est employé ici de façon impropre car il ne signifie pas forcément qu'il existe un contact moléculaire direct ; il peut tout aussi bien signifier un changement du potentiel local maintenant la molécule dans une orientation donnée.

Dans cette théorie les expressions des distributions orientationnelles des molécules et les probabilités conditionnelles qui permettent de calculer les densités spectrales du mouvement moléculaire vérifient l'équation [15]

$$P(\Omega_0 | \Omega; t) = P(\Omega) + [\delta(\Omega - \Omega_0) - P(\Omega)] e^{-t/\tau}$$

La fonction de corrélation du mouvement devient alors :

$$g_{lm}(t) = \left(\langle D_{lm}^2 D_{lm}^{2*} \rangle - \langle D_{lm}^2 \rangle^2 \right) e^{-t/\tau_{lm}}$$

Par analogie avec les fonctions de corrélation relatives aux mouvements de sondes radicalaires anisotropes dissoutes en milieu isotrope [8] nous introduisons ici des temps de corrélation dépendants de m , mais étant indépendants de la valeur des paramètres d'ordre de la sonde radicalaire dans la mésophase. Dans le cas d'une réorientation moléculaire à symétrie cylindrique $\langle D_{lm}^2 \rangle \equiv 0$ sauf si $l = 0$; et pour des sondes radicalaires elles-mêmes à symétrie cylindrique la fonction de corrélation devient en utilisant les propriétés des séries de CLEBSCH-GORDAN [5] :

$$g_{lm}(t) = \left\{ \sum_{J=0,2,4} (-1)^{l-m} C(2,2,J;l,-l) C(2,2,J;m,-m) \langle P_J(\cos\beta) \rangle - \langle P_2(\cos\beta) \rangle^2 \delta_{0l} \delta_{0m} \right\} e^{-t/\tau_{lm}} \dots/\dots$$

τ_{20} représente le temps de corrélation associé aux fluctuations du grand axe moléculaire tandis que τ_{22} est associé aux fluctuations par rapport à cet axe .

Les densités spectrales associées aux fonctions de corrélation précédentes s'expriment :

$$(III-21) \quad j_{2m}(\omega) = \left\{ \sum_{J=0,2,4} (-1)^{l-m} C(2,2,J;l;l) C(2,2,J;m,-m) \langle P_J(\cos\beta) \rangle - \langle P_2(\cos\beta) \rangle^2 \delta_{0l} \delta_{0m} \right\} \frac{\tau_{2m}}{1 + \omega^2 \tau_{2m}^2}$$

De cette expression écrite dans le cas où la sonde est soumise à un potentiel d'orientation moléculaire il est facile de déduire l'expression correspondante dans le cas des liquides isotropes : dans l'équation précédente les paramètres d'orientation $\langle P_J(\cos\beta) \rangle$ sont nuls sauf si $J = 0$; et $j_{2m}(\omega) = \frac{1}{5} \frac{\tau_{2m}^2}{1 + \omega^2 \tau_{2m}^2}$

Remarque : Dans le cas des mouvements rapides d'une sonde radicalaire dissoute en phase isotrope l'analyse des mouvements moléculaires effectuée à partir des deux théories exposées précédemment donne dans des formalismes différents des résultats identiques. Dans une phase nématique l'approximation des "collisions fortes" permet d'exprimer mathématiquement les densités spectrales sous une forme plus simple que la théorie de la diffusion classique.

2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - SPECTROGRAPHE DE R.P.E.

Le spectrographe de R.P.E. que nous avons utilisé (figure III-1) fonctionne en bande X et a été en partie réalisé au laboratoire [18][19][20] .

Le générateur hyperfréquence est un klystron reflex Varian (V 2975) délivrant à 9,6 GHz une puissance de 900 mW atténuable, envoyée à une cavité rectangulaire, résonnant à fréquence fixe (V 4531), dans laquelle est placé l'échantillon. Le klystron devant fonctionner à la fréquence d'accord de la cavité, sa fréquence est verrouillée sur celle de la cavité par un dispositif de contrôle automatique de fréquence [18] .

La fréquence de modulation, la plus couramment utilisée dans la technique de traitement du signal par détection synchrone [19] est de 100 kHz ; cependant des fréquences de 17 kHz ou de 4,25 kHz (figure III-2) peuvent être également choisies suivant les temps de relaxation des raies observées. Si le dispositif de détection synchrone classique donne la dérivée première de la courbe d'absorption un dispositif de modulation à la fréquence moitié de la fréquence de détection permet d'observer la dérivée seconde du signal d'absorption.

La stabilité de l'ensemble de l'appareillage ainsi que l'homogénéité du champ magnétique, améliorée par l'adjonction au spectrographe d'un stabilisateur de flux et d'un correcteur d'homogénéité spatiale de l'électroaimant [20] , permettent d'observer des raies d'une largeur d'environ 50 mG sans introduire d'élargissements parasites.

FIGURE III - 1

Schéma synoptique du spectrographe de R.P.E. utilisé

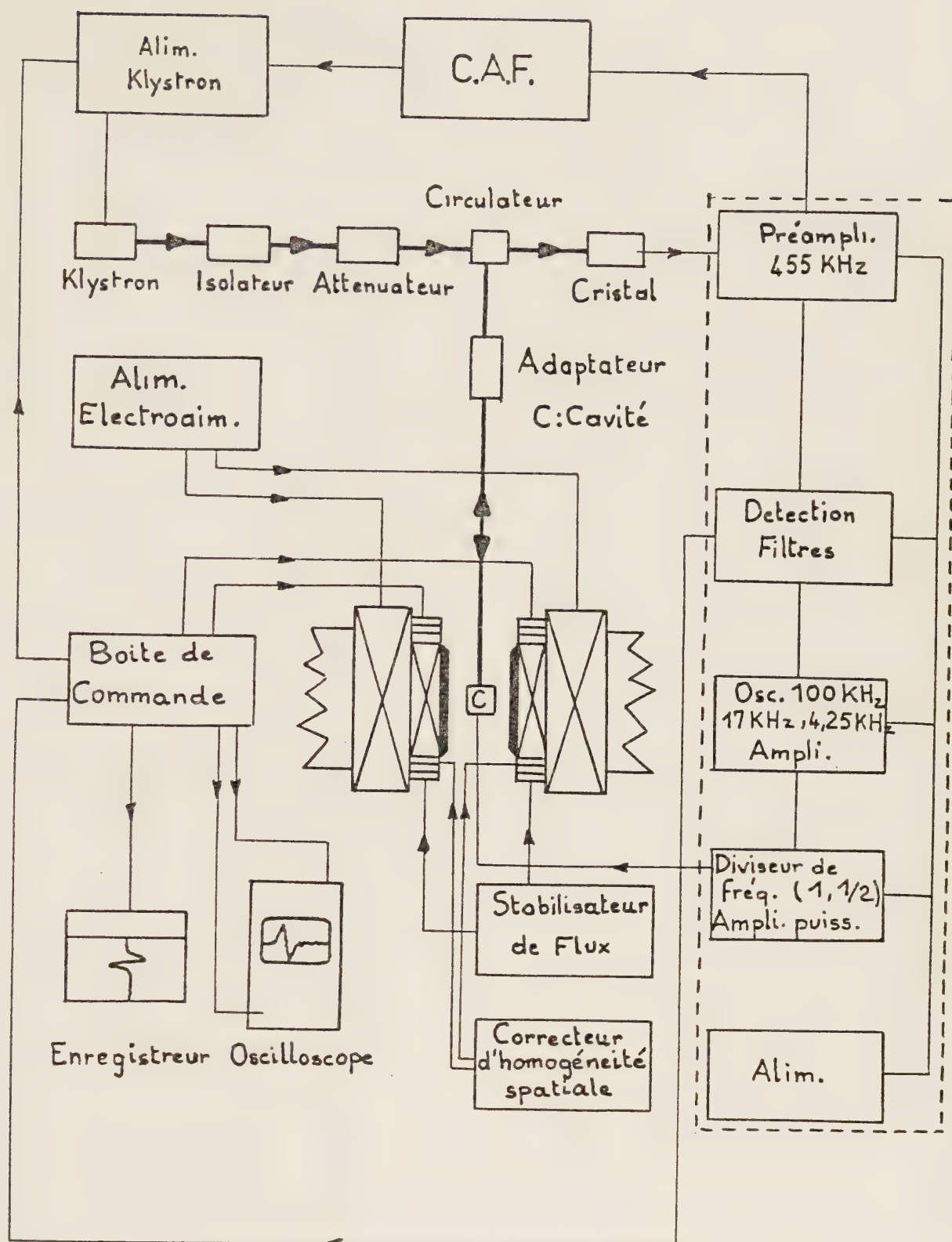


FIGURE III - 1

FIGURE III - 2

Schéma synoptique du dispositif à détection synchrone
utilisé pour l'observation expérimentale des spectres
de R.P.E.

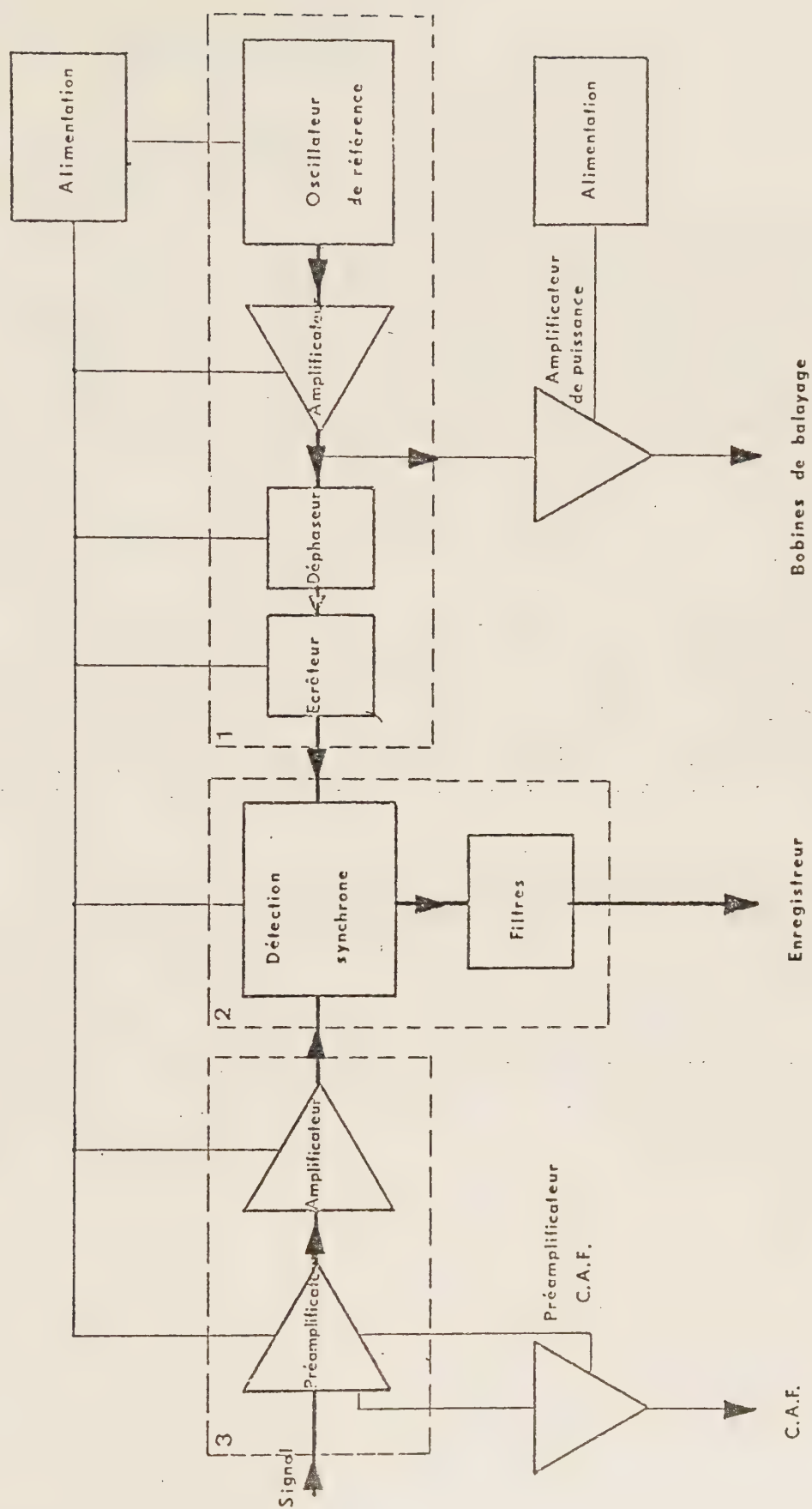


FIGURE III - 2

B - SOLVANTS ET RADICAUX UTILISES

a) SOLVANTS UTILISES

Les solvants que nous avons utilisés, afin d'étudier l'influence de la nature chimique ou de la géométrie moléculaire du solvant sur les mouvements moléculaires des sondes radicalaires dissoutes, se divisent en deux groupes principaux : les solvants "classiques" qui dans n'importe quelle gamme de température ne donnent pas naissance à des phases mésomorphes et les cristaux liquides de type nématique .

Les solvants "classiques" (Tableau III-1)

Dans ce type de solvants on distingue les solvants protiques qui peuvent interagir avec la sonde radicalaire par liaison hydrogène et ainsi perturber profondément le mouvement de cette dernière et les solvants aprotiques pour lesquels il n'existe pas d'interaction chimique relativement forte avec les molécules dissoutes.

Nous avons utilisé des solvants protiques d'acidité variable et de formes moléculaires différentes afin d'étudier l'influence de ces paramètres sur les mouvements moléculaires de la sonde radicalaire dissoute , donc d'analyser les interactions soluté-solvant. Les solvants aprotiques que nous avons choisis sont de formes géométriques très différentes ; ils permettent de caractériser la réorientation des sondes dans des milieux d'anisotropies locales diverses en l'absence de fortes interactions soluté-solvant.

TABLEAU III - 1

Solvants utilisés

η représente la viscosité du solvant.

Les valeurs des constantes physiques répertoriées dans le tableau sont obtenues à partir des ouvrages

- Handbook of Chemistry and Physics - Chemical Rubber C.D.
(1965-1966)
- International critical tables - Mc Graw Hill -
Book Company Inc. - New-York - Vol. 5 et 7 (1930)

SOLVANTS PROTIQUES

SOLVANT	FORMULE CHIMIQUE	θ EBULLITION °C	θ FUSION °C	$\eta_{cp} = 10^{-3}$ (MKSA)
Eau	H ₂ O	100	0	0,89 (25°C)
Méthanol	CH ₃ OH	65	-97,8	0,54 (25°C)
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	78,5	- 117,3	1,1 (25°C)
Ethanol Deutééré	C ₂ H ₅ OD	78,8	—	—
Trifluoro- Ethanol	CF ₃ CH ₂ OH	78,5	—	1,74 (25°C)
Propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	97,1	- 127	1,96 (25°C)
Butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	117,5	- 89,8	2,85 (25°C)
Isobutanol	CH ₃ CH ₂ CH OH CH ₃	99,5	—	3,0 (27,8°C)
Pentanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	137,3	- 79	2,99 (30°C)
Isopentanol	CH ₃ CH ₂ CH OH CH ₂ CH ₃	115,5	—	3,8 (23,8°C)

SOLVANTS APROTIQUES

Diméthyl- formamide (D.M.F.)	CH ₃ CH ₃ NO CH	153	- 61	0,9 (25°C)
Diméthyl- sulfoxyde (D.M.S.O.)	CH ₃ SO CH ₃	189	18,45	2 (25°C)
Octyl Benzyl	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₇ CH ₃ C ₈ H ₁₇ - 	—	—	—
Diéthyl Benzyl	C ₆ H ₄ (C ₂ H ₅) ₂ C ₂ H ₅ -  -C ₂ H ₅	—	—	—

TABLEAU III-1

Les cristaux liquides (Figure III-3)

Les mésophases étudiées sont du type nématique, ce sont respectivement le N-(p-Methoxybenzylidène)p-butylaniline : M.B.B.A. et le N-(p-Ethoxybenzylidène) - p-butylaniline : E.B.B.A.

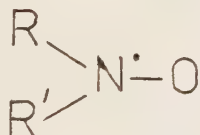
Ces cristaux liquides proviennent de "Eastman Kodak" ou de "Vari-Light Corporation" ils ont été employés sans purifications particulières cependant en particulier dans le cas de l'E.B.B.A. les températures de clarification mesurées, très proches de celles données dans la littérature, attestent d'une pureté satisfaisante du produit. Les températures de transition nématique-isotrope observées par R.M.N. sont respectivement de 315 K et de 352 K pour le M.B.B.A. et l'E.B.B.A.

La viscosité [21] aussi bien en phase isotrope que dans la plus grande partie de leurs phases nématiques est comparable à celle des liquides usuels et permet d'analyser les spectres de R.P.E. à l'aide de la théorie des mouvements rapides.

b) RADICAUX NITROXYDES

D'une manière générale on appelle nitroxyde une molécule contenant le groupement $\ddot{N}-O$ où l'atome d'oxygène n'a satisfait qu'une seule liaison de covalence au lieu des deux qui assurent sa stabilité chimique [22]

Lorsque l'atome d'azote est en plus de l'oxygène liée à deux groupements, le nitroxyde est du type aminoxyle :



Le nombre total d'électrons est impair ; on attribue à ces composés un spin électronique total $S = \frac{1}{2}$; l'électron libre est largement localisé dans l'orbitale $2p\pi$ de l'atome d'azote dont l'isotope le plus abondant

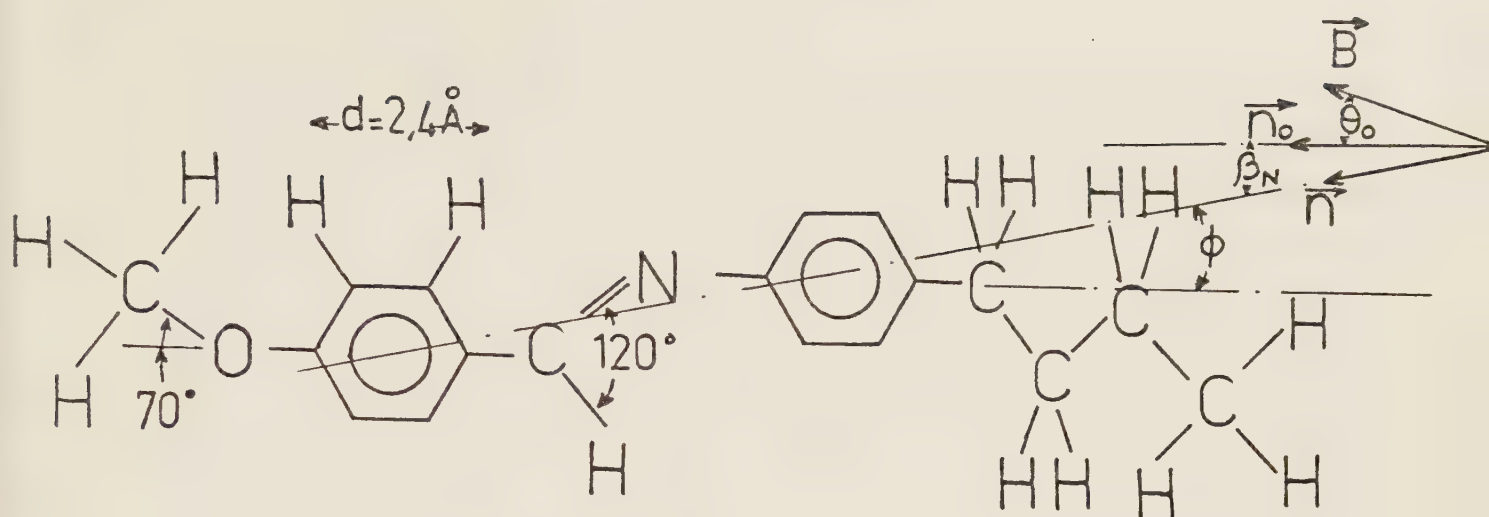
FIGURE III - 3

Formules chimiques des cristaux liquides étudiés

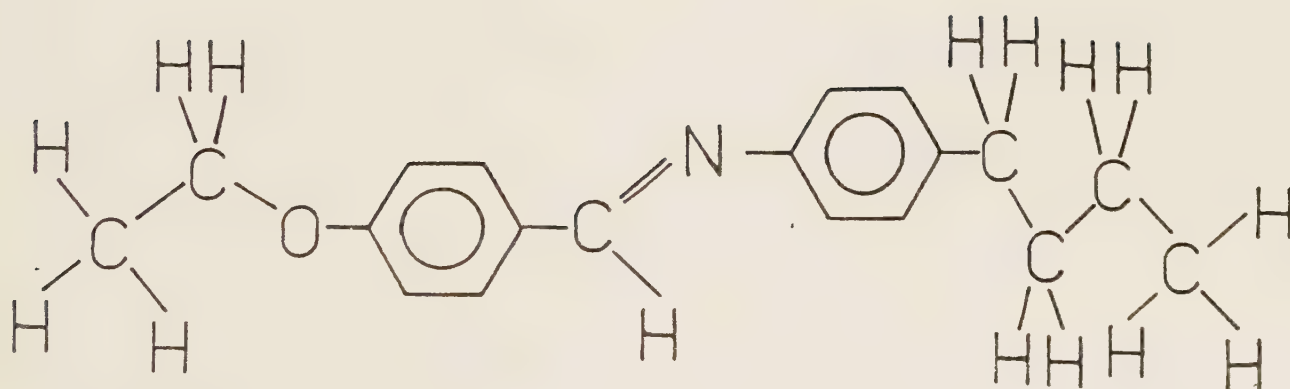
$\vec{B}$: Direction du champ magnétique appliqué.

$\vec{n}_0$: Direction associée au directeur .

$\vec{n}$: Axe moléculaire .



M.B.B.A.



E.B.B.A.

FIGURE III - 3



^{14}N a un spin nucléaire $I = 1$; cependant cet électron peut être faiblement délocalisé au niveau des autres atomes de la molécule. Ces radicaux sont stables dans le temps . Le groupement nitroxyde peut d'autre part être attaché à une grande variété de molécules organiques ce qui en fait un radical très couramment employé comme sonde moléculaire (dissolution dans un milieu) ou comme marqueur de spin (fixation sur une molécule). D'autre part par suite de l'interaction hyperfine importante entre l'électron paramagnétique et le noyau d'azote le spectre hyperfin se présente sous la forme d'un triplet dont l'analyse relativement simple est particulièrement adaptée à l'étude de l'environnement du radical.

Les trois types de radicaux nitroxydes étudiés (Figure III-4) sont des radicaux nitroxydes de formes géométriques très différentes ; pour le radical III la longueur de la chaîne aliphatique varie de $n = 2$ à $n = 8$. Tous ces radicaux sont du type "stabilisés par des groupements méthyles" (des groupements méthyles sont en position α par rapport au groupement nitroxyde).

Ces radicaux ont été préparés avec la collaboration de Monsieur C. FABRE au Laboratoire de Chimie Organique du Centre National de la Recherche Scientifique de Thiais.

Les radicaux de types I et II ont été synthétisés suivant les méthodes développées par ROZANTZEV et Col. [23] et RASSAT et Col. [24] .

Les radicaux de type III ont été synthétisés par la méthode décrite par FERRUTI et Col. [25] ; la pureté et les structures moléculaires de ces radicaux ont été confirmées par leur micro-analyse.

Préparation des échantillons

Ces radicaux possèdent une grande stabilité dans une grande gamme de solvants, classiques ou mésomorphes ; en solution ils peuvent être conservés plusieurs mois sans que l'on observe une destruction partielle des centres radicalaires. Ces solutions ont été réalisées à très faible concen-

FIGURE III - 4

Formules chimiques des radicaux nitroxydes utilisés

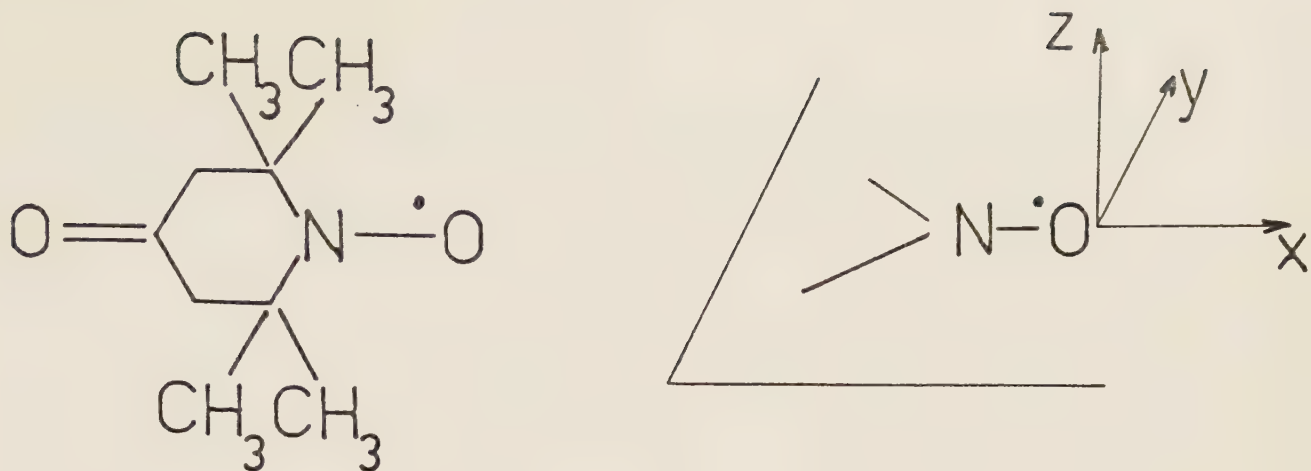
Radical I : 2-2-6-6 tétraméthyl-4-pipéridone 1-oxyl (TANO)

Radical II : 2-4-dinitrophényl hydrazone du 2-2-6-6 tétraméthyl-4-pipéridine .

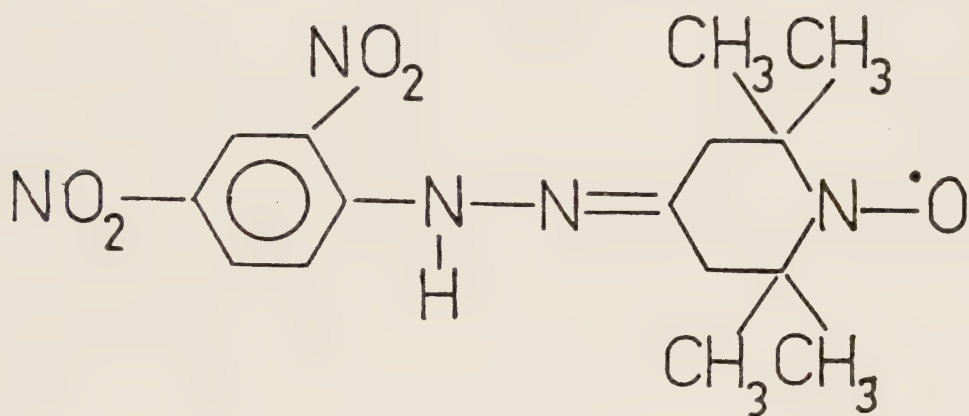
Radical III : 2-2-6-6 tétraméthyl 4($C_nH_{2n+1}O$ —) benzoylamino pipéridine 1-oxyl.

Pour ces radicaux $n = 2, 4, 6$ et 8 .

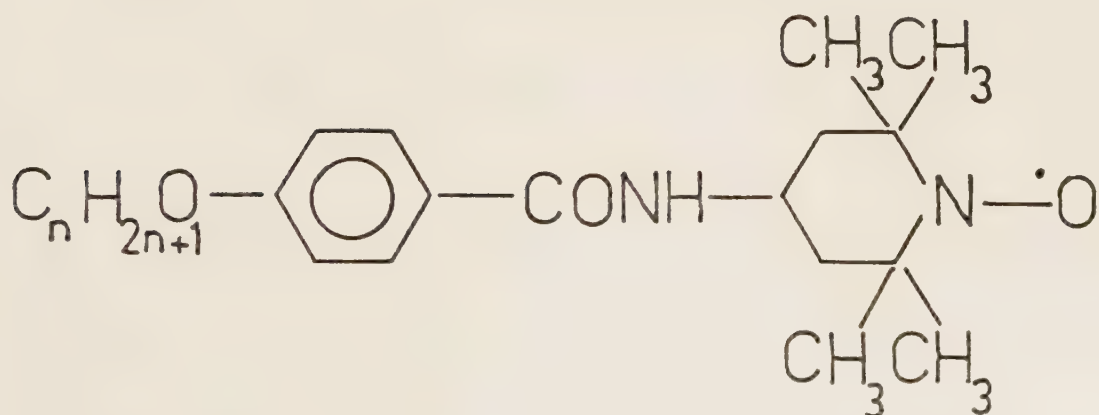
La liaison $N \dot{—} O$ fait un angle d'environ 10° avec le grand axe moléculaire .



RADICAL : I



RADICAL : II



RADICAL : III

FIGURE III - 4



tration radicalaire : M/5000 dans les solvants classiques et M/2000 dans les cristaux liquides ; ces très faibles concentrations permettent d'éliminer les interactions inter-radicaux en particulier les interactions entre les spins électroniques.

D'autre part les solutions ont été soigneusement désoxygénées afin d'éliminer l'oxygène dissous qui produit une cause supplémentaire de relaxation donc un élargissement parasite des raies de résonance. La méthode de désoxygénation choisie consiste à faire accomplir à la solution plusieurs cycles phase gelée-phase liquide en maintenant l'échantillon sous vide.

Pour obtenir la meilleure reproductibilité possible les cycles de refroidissement sont toujours réalisés de la même façon ; dans ce cas quatre échantillons d'une même solution radicalaire traités séparément, présenteraient après désoxygénation des largeurs de raies ne différant pas de plus de 3%. Cette méthode si elle donne des résultats satisfaisants, ne permet pas d'éliminer totalement l'oxygène dissous dans la solution ; et si l'on tient compte de toutes les causes d'élargissement des raies prévues par la théorie, ou introduites par les dispositifs expérimentaux, il reste toujours une largeur de raie résiduelle qui peut éventuellement être attribuée à cette présence d'oxygène.

C - ANALYSE EXPERIMENTALE DES SPECTRES DE R.P.E. DES RADICAUX NITROXYDES

a) ETUDE DES INTERACTIONS MAGNETIQUES ISOTROPES

En solution peu visqueuse les spectres de R.P.E. des radicaux de type I, II et III se composent de trois raies principales provenant de l'interaction hyperfine due au noyau d'azote dont la valeur isotrope est a_N (figures III-5). L'existence de ce couplage est attribuée [26] à la présence simultanée d'une interaction de contact directe par suite de la non coplanéité des quatre atomes C_2NO et d'une interaction indirecte due à un mécanisme de "polarisation" lié à l'existence d'un état excité tel que l'é-

FIGURE III - 5

Spectres de radicaux nitroxydes :

a) Radical I dissous dans l'éthanol ($T = 293 \text{ K}$)

b) Radical III dissous dans l'éthanol ($T = 323 \text{ K}$)

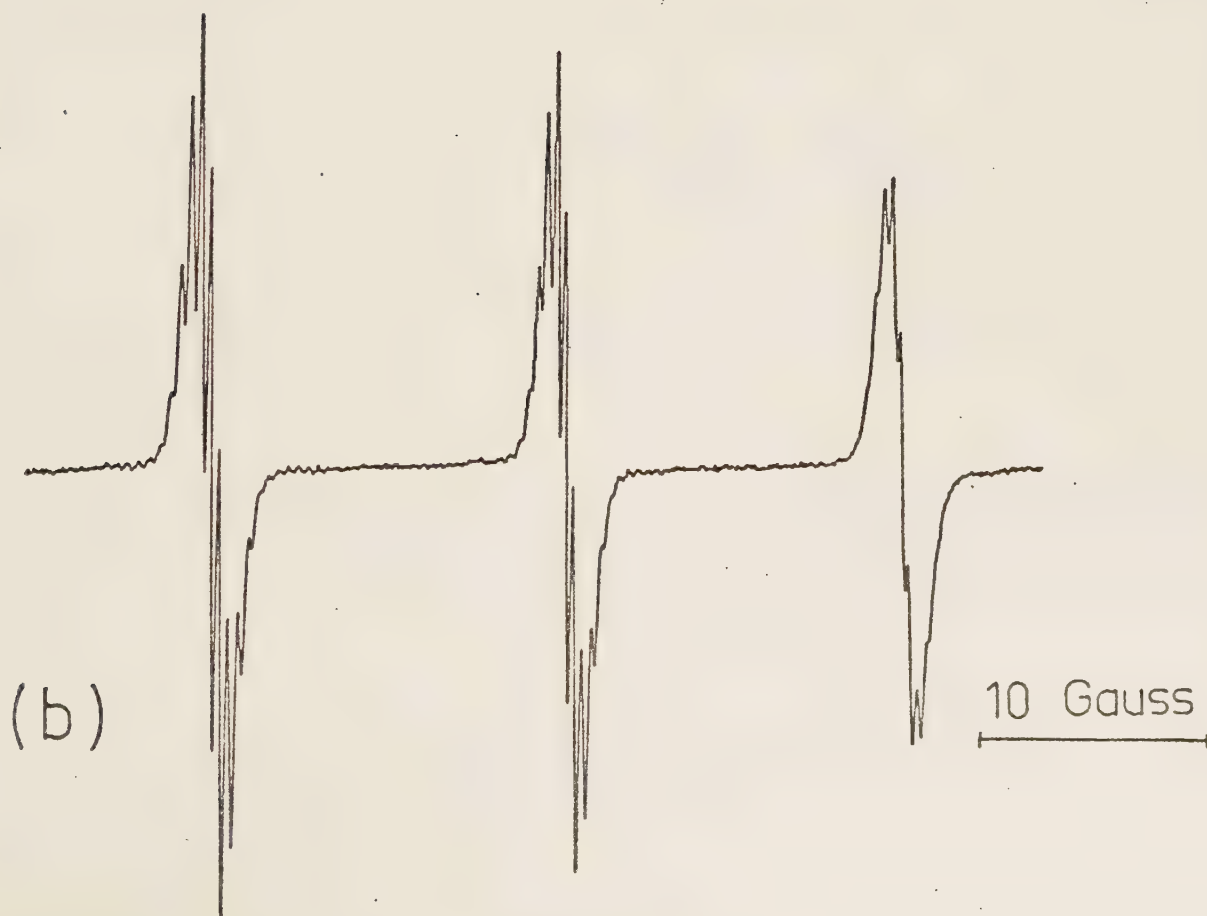
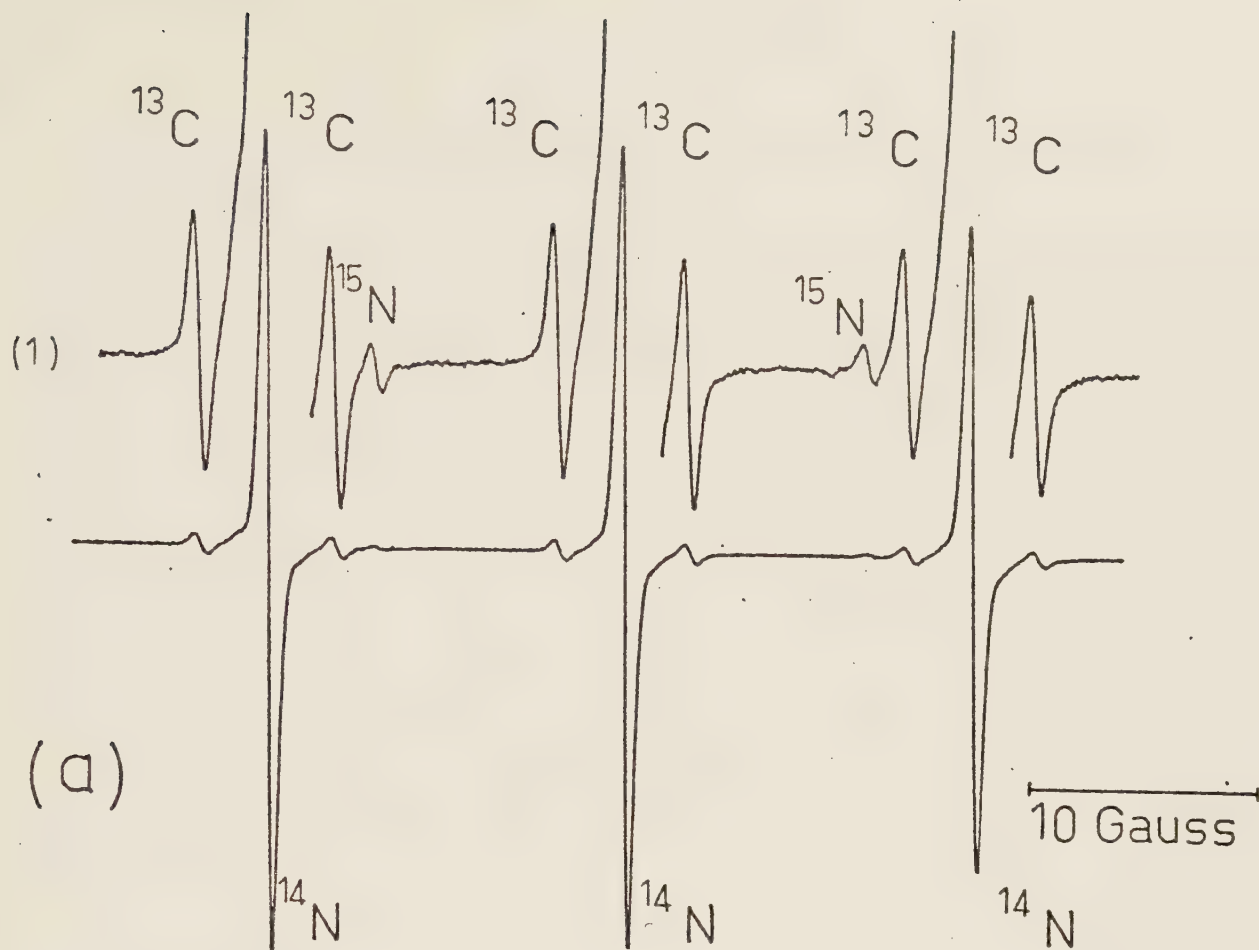


FIGURE III - 5

lectron se place dans une orbitale moléculaire σ^* à densité non nulle au niveau du noyau.

Pour les radicaux de type III (Figure III-5b) chacun des trois groupes de raies se résout, sous certaines conditions expérimentales, en une structure provenant des faibles interactions hyperfines dues aux protons du cycle auquel appartient le noyau d'azote ; essentiellement ceux des groupements méthyles en position α par rapport au groupement $N \leftarrow O$. Dans le cas des radicaux I et II (Figure III-5a) ces interactions sont très faibles et la structure hyperfine correspondante ne peut se résoudre. Souvent les interactions hyperfines dues aux protons des groupements méthyles $a_H^{CH_3}$ sont importantes vis à vis de celles dues aux autres noyaux de la molécule et ces dernières peuvent alors être négligées vis à vis des largeurs de raies. Pour les radicaux de type III l'interaction hyperfine $a_H^{CH_3}$ est déterminée à partir de la comparaison des spectres expérimentaux et des spectres théoriques, reconstitués par simulation numérique (exemple de simulation : Annexe IV)

Dans le cas des radicaux de type I et II seules les raies enveloppes sont observées. En mesurant par R.M.N. les déplacements chimiques δ des protons des groupements méthyles pour le nitroxyde ($\delta_{nitro.}$) et pour l'amine correspondante (δ_{amine}) il est possible de déterminer la constante de couplage $a_H^{CH_3}$ [27][28] :

$$\delta_{amine} - \delta_{nitro.} = - a_H^{CH_3} \frac{g\beta}{g_N\beta_N} \frac{g\beta B_0}{4KT}$$

Les spectres de R.P.E. des divers nitroxydes permettent d'autre part d'observer le doublet provenant du couplage produit par les noyaux de ^{15}N en abondance naturelle.

Si les largeurs de raies principales du spectre sont suffisamment faibles chacun des groupes de raies principaux est accompagné d'un doublet dû aux noyaux de ^{13}C des groupements méthyles présents en abondance naturelle sur la molécule.

Les valeurs des couplages hyperfins en milieu isotrope ont été mesurées dans plusieurs solvants (Tableau III-2 ; Tableau III-3) ; dans cha-

TABLEAU III - 2

Paramètres du tenseur hyperfin du noyau d'azote $\tilde{A}_N$
pour les radicaux nitroxydes de types I, II, et III dissous
dans divers solvants protiques et aprotiques.

a_C^{13} est la constante de couplage hyperfin associée aux noyaux de ^{13}C présents en abondance naturelle dans les carbones des groupements méthyles .

- (1) Mesures effectuées à 90 K
- (2) Mesures effectuées à 293 K
- (3) Valeurs calculées à partir de $a = \frac{1}{3} (A_x + A_y + A_z)$ avec $A_x = A_y$.

RADICAL	SOLVANT	(1) $A_{Z_{Gs}}$ ($\pm 0,5$)	(3) $A_{X_{Gs}}$	(2) a_N (± 1)	a_C^{13}
I	Eau	34,2	6,9	16,0	6,1
	Méthanol	33,7	5,8	15,1	5,8
	Ethanol	34,1	5,45	15	5,75
	Ethanol deutéré (C_2H_5OD)	33	5,6	14,75	5,55
	Trifluoro-éthanol	34,1	6,1	15,45	5,75
	Propanol	33,5	5,6	14,9	5,55
	Butanol	32,8	5,95	14,9	5,50
	Isobutanol	32,5	6,1	14,9	5,50
	Pentanol	32,3	6,05	14,8	5,55
	Isopentanol	31,7	6,2	14,75	5,55
	D.M.S.O.	35	4,3	14,55	5,50
	D.M.F.	32,7	4,4	14,6	5,50
	M.B.B.A.	33,1	5,2	14,5	—
II	Ethanol	33,5	5,9	15,1	5,65
	Butanol	32,5	5,95	14,8	5,50
	D.M.S.O.	33,9	4,9	14,55	5,50
	M.B.B.A.	33	5,25	14,5	—
III pour n=2,4,6 et 8. Les pa- ramètres des tenseurs hy- perfins sont identiques aux erreurs expé- rimentales près	Ethanol	34,1	7,0	16,0	—
	Butanol	34,0	7,0	16,0	—
	D.M.F.	31,8	7,2	15,4	—
	Diéthyl benzyl	32,7	7,05	15,6	—
	Octyl benzyl	32,7	6,7	15,4	—
	M.B.B.A.	32	7,4	15,6	—
	E.B.B.A.	32,4	7,1	15,5	—

TABLEAU III-2

TABLEAU III - 3

Détermination de la valeur isotrope du couplage hyperfin $a_H^{CH_3}$

- (1) Mesures effectuées à partir de la R.M.N. dans les solvants deutérés.
- (2) Valeurs mesurées directement à partir de spectres partiellement résolus.

RADICAL	SOLVANT		$\delta(\text{Hz})$ amine	$\delta(\text{Hz})$ nitroxyde	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3(\text{G}_s)}$
I	Eau	D_2O	- 70	+ 210	$0,070^{(1)}$ (T=343 K)
	Méthanol	CD_3OD	- 70	+ 290	$0,085^{(1)}$ (T=313 K)
	Tétrachlorure de carbone	CCl_4	- 70	+ 380	$0,115^{(1)}$ (T=343 K)
	D.M.S.O.	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	- 70	+ 360	$0,107^{(1)}$ (T=373 K)
III pour n=2,4,6 et 8. Les va- leurs de $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$ sont identi- ques aux er- reurs expéri- mentales près	Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	—	$0,435^{(2)}$ (T=313 K)
	Butanol	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	—	—	$0,435^{(2)}$ (T=333 K)
	D.M.S.O.	$\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$	—	—	$0,438^{(2)}$ (T=313 K)
	D.M.F.	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	—	—	$0,438^{(2)}$ (T=313 K)
	Diéthyl- Benzyl	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	—	—	$0,440^{(2)}$ (T=313 K)
	Octyl Benzyl	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_8\text{H}_{17}$	—	—	$0,435^{(2)}$ (T=363 K)
	M.B.B.A.		—	—	$0,415^{(2)}$ (T=363 K)
	E.B.B.A.		—	—	$0,420^{(2)}$ (T=373 K)

TABLEAU III-3

que solvant pour les gammes de températures étudiées ces valeurs sont constantes aux limites d'erreurs expérimentales près.

Les mesures de a_N dans les divers solvants montrent comme cela a déjà été constaté par divers auteurs [26][29][30] que l'écart hyperfin dû au noyau d'azote était très sensible à la nature de l'environnement moléculaire. Ces effets sont caractéristiques des interactions soluté-solvant qui perturbent la répartition électronique au niveau de l'atome d'oxygène : la présence d'une liaison hydrogène sur le radical augmente alors la densité de spin au voisinage du noyau d'azote [26] et par suite le couplage isotrope de ce noyau. Ces résultats peuvent être rapprochés de la valeur du facteur de KOSOWER (Figure III-6) qui caractérise le caractère liant d'un solvant; les résultats correspondants montrent que les variations des constantes de couplage isotrope qui sont associées à la nature chimique de l'environnement du radical permettent une étude des interactions soluté-solvant. De ce point de vue les cristaux liquides utilisés peuvent être assimilés à des solvants peu liants. Des remarques identiques peuvent être faites à partir de la détermination* du facteur de Landé (Tableau III-4-).

b) ETUDE DES TENSEURS ZEEMAN ET HYPERFINS ($\tilde{g}$ et $\tilde{A}$)

Les paramètres de largeur de raie, dépendant des composantes des éléments des tenseurs ZEEMAN et hyperfin (formule III-9), il est nécessaire de déterminer ces derniers expérimentalement, pour les échantillons considérés, afin d'analyser les résultats expérimentaux.

Pour les radicaux utilisés les tenseurs hyperfins et ZEEMAN liés au noyau d'azote se diagonalisent dans le même système d'axes moléculaire [31]. L'étude du spectre en phase gelée (Figure III-7) et en phase isotrope permet de calculer les éléments des tenseurs hyperfins et ZEEMAN (Tableaux III-2 et III-4) nécessaires à l'analyse des largeurs de raie. En général les calculs de paramètres d'ordre ou d'éléments de largeurs de raies sont effectués à partir des valeurs des tenseurs données dans la littérature et dé-

*Le facteur de décomposition spectroscopique est mesuré par comparaison avec le g d'un radical étalon (solution alcaline de l'hexaméthylphosphorotriamide $g = 2,0020$)

FIGURE III - 6

Variations, pour divers solvants, des constantes de couplage
hyperfines de l'azote en fonction du paramètre de KOSOWER as-
socié au solvant .

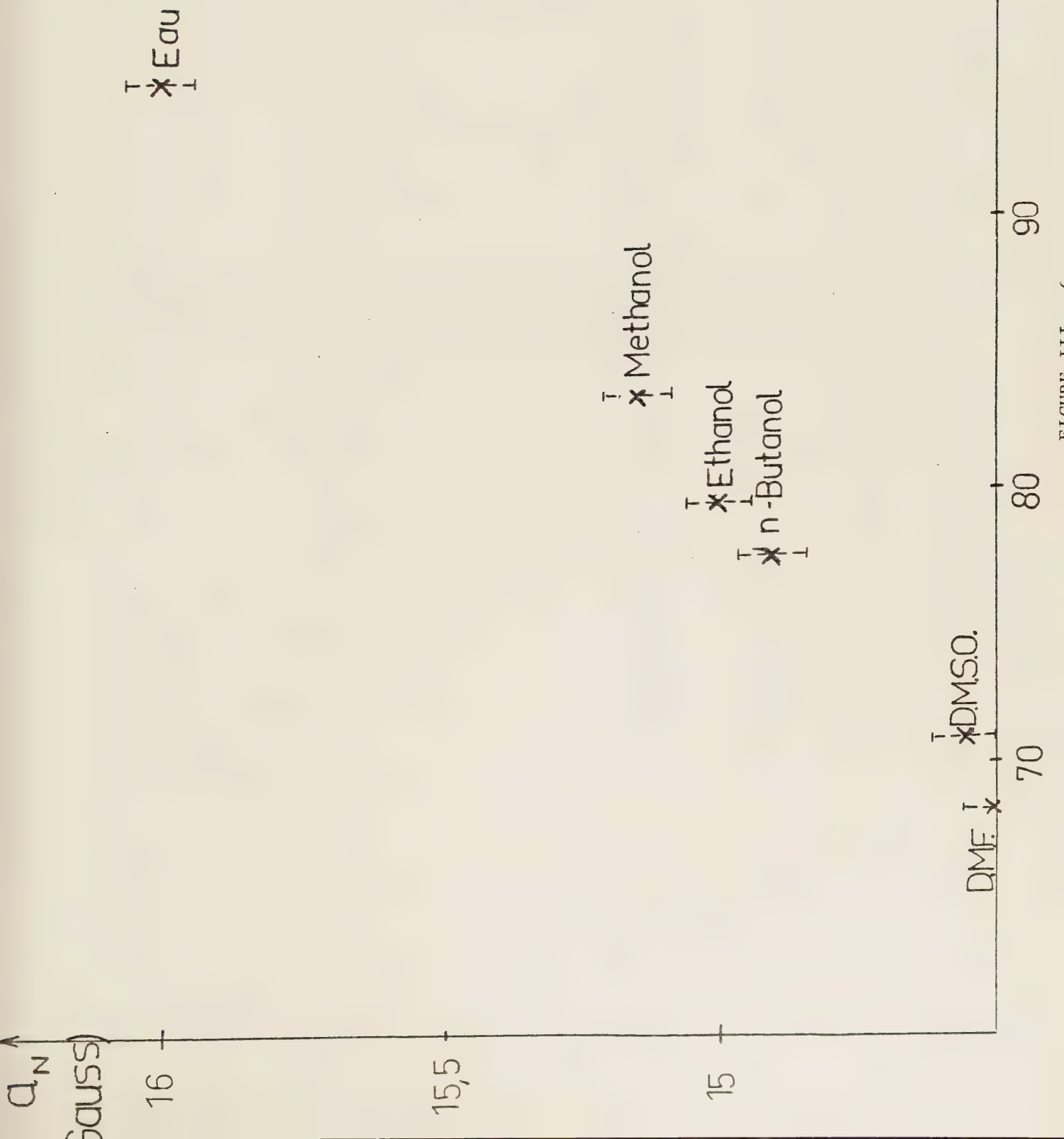


FIGURE III - 6

TABLEAU III - 4

Valeurs des paramètres du tenseur de décomposition spectroscopique $\tilde{g}$ pour les radicaux nitroxydes de types I, II et III dissous dans divers solvants protiques et aprotiques.

(1) Mesures effectuées à 293 K .

(2) Mesures effectuées à 90 K .

RADICAL	SOLVANT	(1) $g(\pm 3.10^{-5})$	(2) $g_z(\pm 10^{-4})$
I	Eau	2,00560	2,0026
	Méthanol	2,00570	2,0027
	Ethanol	2,00570	2,0026
	Ethanol deutéré (C ₂ H ₅ OD)	2,00573	2,0028
	Trifluoro éthanol	2,00565	2,0026
	Propanol	2,00580	2,0029
	Butanol	2,00580	2,0029
	Isobutanol	2,00580	2,0027
	Pentanol	2,00582	2,0028
	Isopentanol	2,00582	2,0030
	D.M.S.O.	2,00589	2,0030
	D.M.F.	2,00580	2,0029
	M.B.B.A.	2,00595	2,0030
II	Ethanol	2,00571	2,0027
	Butanol	2,00578	2,0027
	D.M.S.O.	2,00589	2,0028
	M.B.B.A.	2,00588	2,0028
III	Ethanol	2,00589	2,0029
	Butanol	2,00589	2,0029
	D.M.S.O.	2,00592	2,0029
	D.M.F.	2,00593	2,0029
	Diéthyl-benzyl	2,00600	2,0030
	Octyl-benzyl	2,00602	2,0030
	M.B.B.A.	2,00595	2,0030
	E.B.B.A.	2,00598	2,0030

pour n=2,4,6
et 8. Les pa-
ramètres du
tenseur Zee-
man sont iden-
tiques aux er-
reurs expéri-
mentales près

TABLEAU III-4

FIGURE III - 7

Spectre du radical nitroxyde I dissous dans le butanol en
phase gelée (T # 90 K) .

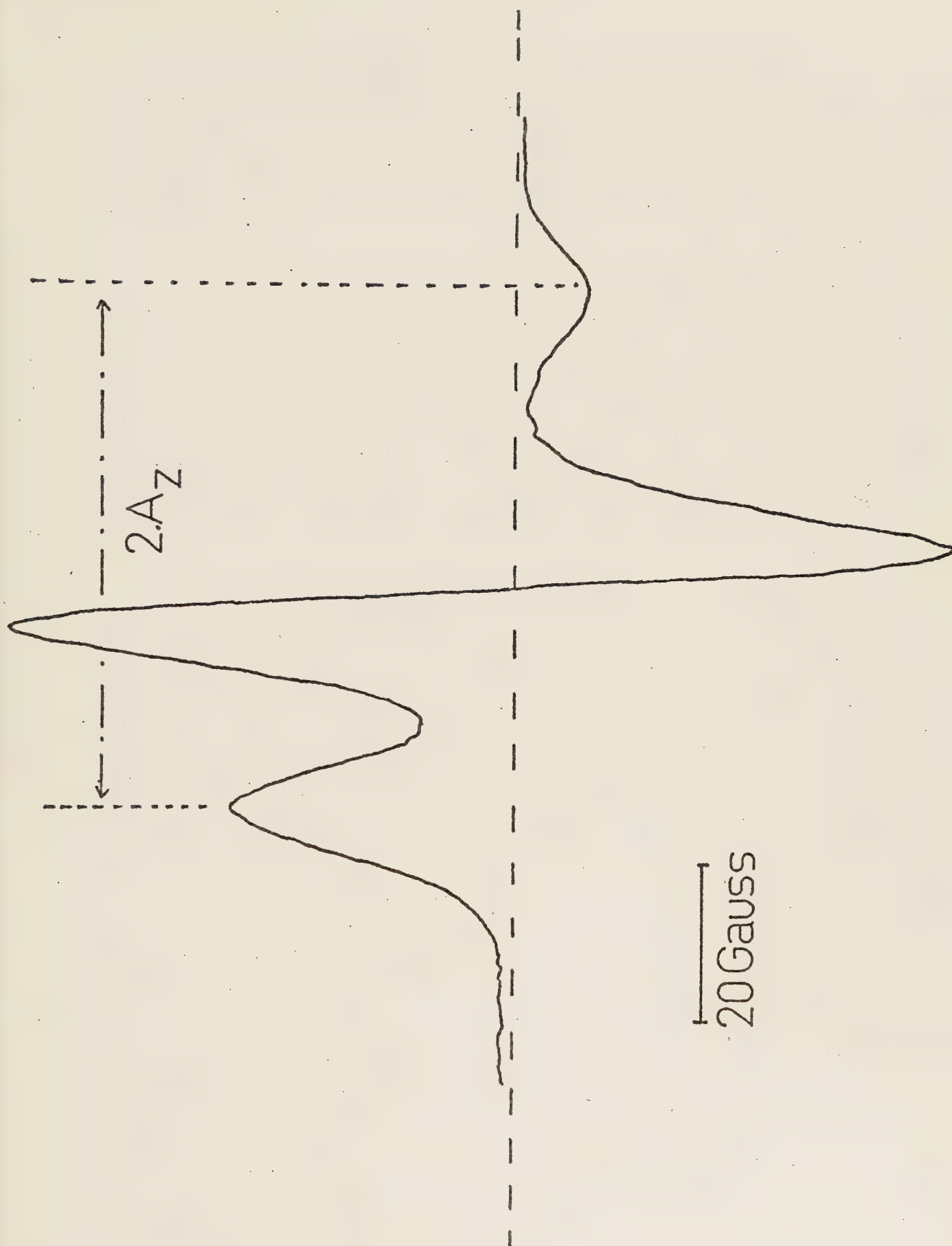


FIGURE III - 7

terminées sur des monocristaux [31] ; bien que pour les radicaux stabilisés par des groupements méthyles les tenseurs d'interactions magnétiques soient peu sensibles à la nature de l'environnement nous avons préféré les déterminer pour chaque échantillon afin de ne pas introduire d'erreurs supplémentaires dans l'analyse des résultats expérimentaux .

c) DETERMINATION EXPERIMENTALE DES LARGEURS DE RAIES

Dans le paragraphe précédent on a noté que le spectre d'un radical nitroxyde était formé d'un triplet de raies principales et que chacune de ces raies était composée de raies sous-jacentes dues au couplage hyperfin des protons de la molécule ; essentiellement ceux des groupements méthyles. L'étude des phénomènes de relaxation doit se faire à partir des largeurs de ces raies "pures" qui seront de forme Lorentzienne.

Dans le cas où l'interaction hyperfine principale provient des groupements-CH₃ chacune des trois raies enveloppes n'est que partiellement résolue ou ne l'est pas du tout ; si la largeur des raies sous-jacentes était très grande par rapport aux constantes de couplage hyperfines $a_H^{CH_3}$ on pourrait directement analyser les largeurs des raies enveloppes mais dans la plupart des cas cette condition n'est pas réalisée. Il faut alors, connaissant $a_H^{CH_3}$ simuler par ordinateur chacune des trois raies enveloppes et comparer ces simulations aux raies expérimentales ; dans cette simulation on admet que :

- chacune des raies "pures" est de forme Lorentzienne
- les élargissements sélectifs sur ces raies, dûs à l'anisotropie des tenseurs $\tilde{g}$ et $\tilde{A}_H^{CH_3}$, sont petits vis à vis de ceux provenant des tenseurs d'interactions magnétiques de l'azote. Cette hypothèse si elle n'est pas totalement justifiée par l'observation expérimentale nous donne cependant des résultats très satisfaisants alors que les corrections nécessaires à une simulation rigoureuse n'apporteraient qu'une amélioration peu sensible aux résultats expérimentaux au prix d'un travail extrêmement long et fastidieux.
- pour les trois groupes de raies de l'azote, le nombre de spins est identique.

La facilité de dépouillement et la précision des résultats expé-

rimementaux, particulièrement lorsque chacun des groupes de raies commence à se résoudre, seront d'autant plus grandes que la largeur des raies sous-jacentes sera importante vis à vis du couplage hyperfin lié aux protons méthyles. Pour supprimer certaines de ces difficultés d'analyse expérimentale il peut être intéressant de travailler sur des sondes nitroxydes partiellement deutérées. Dans ces sondes les protons méthyles sont remplacés par des noyaux de deutérium de spin nucléaire $I = 1$. Dans le cas des radicaux protonés et deutérés les mécanismes des couplages hyperfins sont identiques, par contre les rapports gyromagnétiques des deutériums sont inférieurs à ceux des protons et $a_D^{CD_3} = 0,154 a_H^{CH_3}$. Pour chacun des trois groupes de raies l'interaction hyperfine de la structure sous-jacente est plus faible pour les radicaux deutérés ; les raies enveloppes sont plus étroites (figure III-8) ceci facilite et augmente la précision de l'analyse expérimentale, tandis que les mécanismes de réorientation moléculaire restent identiques à ceux des radicaux protonés. Une étude des paramètres de la réorientation moléculaire à l'aide de tels radicaux est exposée dans l'Annexe V.

FIGURE III - 8

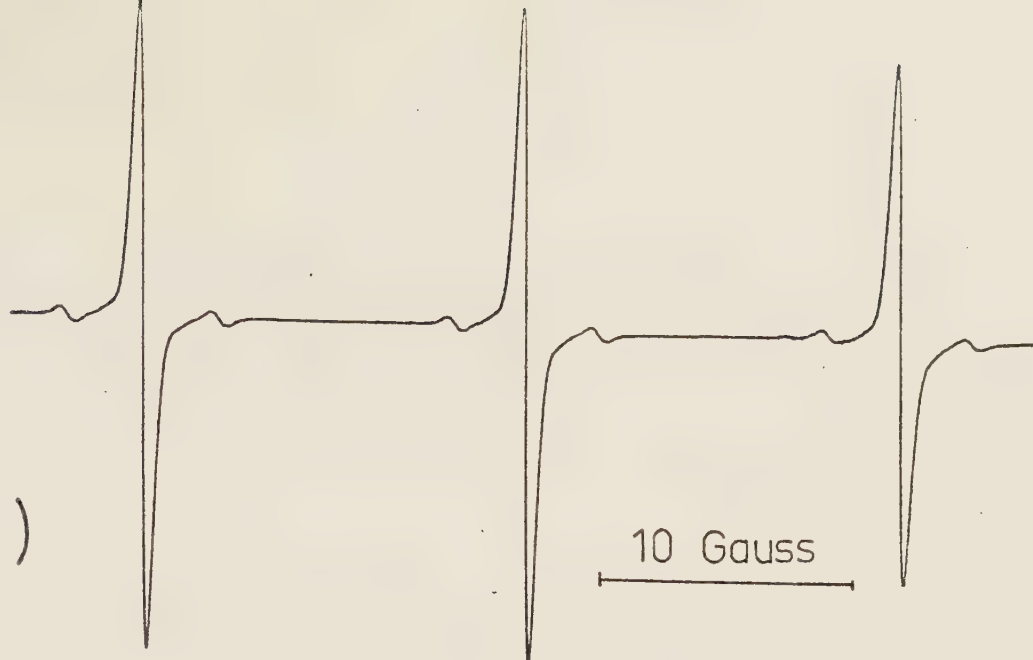
Spectres des radicaux nitroxydes de type I protonés et deutérés
dissous dans le D.M.F.

- a) Spectre du radical protoné (CH_3)
- b) Spectre du radical deutéré (CD_3)
- c) Comparaison des largeurs des raies centrales pour les radicaux
protonés et deutérés ($T = 253 \text{ K}$)

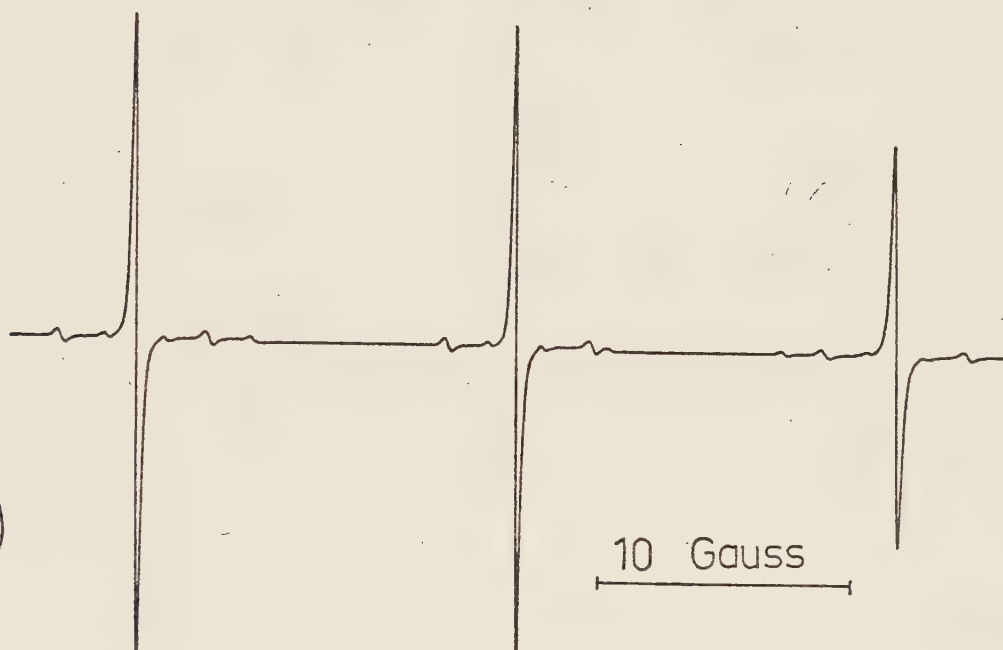
— : spectre deutéré .

- - - : spectre protoné .

(a)



(b)



(c)

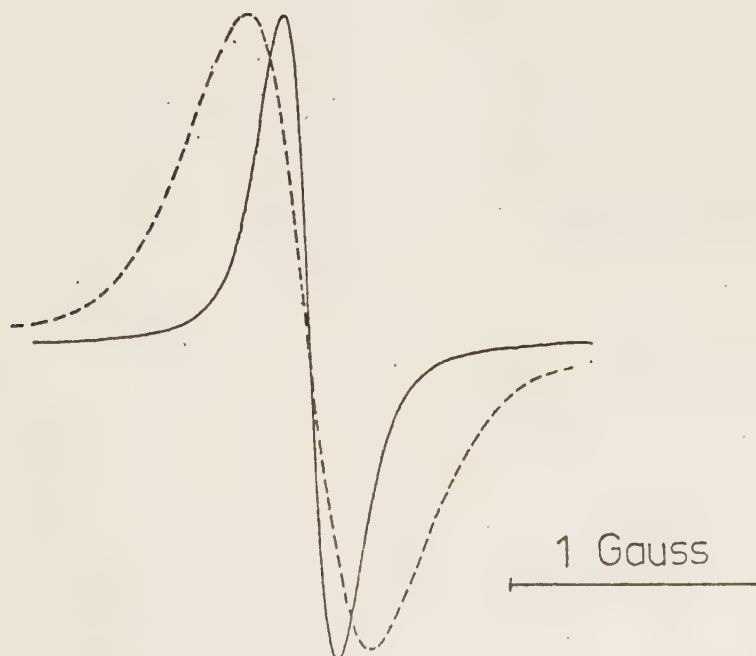


FIGURE III - 8

3 - ETUDE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES DE RADICAUX NITROXYDES EN MILIEUX FLUIDES

L'étude de la relaxation électronique anisotrope permet d'accéder aux densités spectrales du mouvement moléculaire. L'examen des formules III-18; III-19, III-20 et III-21 montre que l'on détermine ainsi les temps de corrélation du mouvement de la sonde radicalaire qui sont caractéristiques de la sonde et de l'environnement dans lequel elle est dissoute.

S'il existe des interactions entre molécules de soluté et de solvant le mouvement moléculaire de la sonde sera perturbé par le milieu. Dans ce cas la relaxation électronique anisotrope permet d'étudier les effets du solvant sur la réorientation du radical, ce moyen d'investigation des interactions soluté-solvant est complémentaire de l'étude par R.P.E. de la répartition des densités de spin, [18][29][32], qui analyse les perturbations apportées par les interactions soluté-solvant dans la répartition des charges électroniques du radical.

Pour un radical de forme géométrique "sphérique" et qui d'autre part n'a pas de fortes interactions avec le solvant il est logique d'admettre que la réorientation moléculaire est isotrope, elle est caractérisée par un seul temps de corrélation : τ_c . Par contre dans le cas d'un radical de forme géométrique anisotrope il faut en général définir trois temps de corrélation. Très souvent des symétries à caractère cylindrique permettent de ne définir que deux temps de corrélation $\tau_{//}$ et $\tau_{\perp}$ qui décrivent les mouvements de réorientation suivant l'axe moléculaire et suivant la direction perpendiculaire.

A - ETUDE DE LA RELAXATION ELECTRONIQUE DE RADICAUX NITROXYDES EN MILIEU MACROSCOPIQUEMENT ISOTROPE

a) GENERALITES

Dans cette partie les résultats expérimentaux sont analysés au moyen de la théorie de la diffusion moléculaire. L'analyse à partir de la théorie des "collisions fortes" donnerait dans un formalisme différent des résultats qualitativement identiques (Tableau III-5).

Dans un milieu macroscopiquement isotrope et dans le cas d'une sonde à symétrie cylindrique, lorsque les interactions magnétiques (système III-1) sont exprimées dans le système d'axes principal du tenseur de diffusion, les paramètres de largeur de raie $[T_2^{-1}(I_z) = A + BI_z + CI_z^2]$ s'écrivent :

$$\begin{aligned} B &= B_0 b \Delta g \left[4 j_{00}(0) + 4 j_{02}(0) + 3 j_{10}(\omega_0) + 3 j_{12}(\omega_0) \right] \\ C &= \frac{b^2}{8} \left\{ 8 j_{00}(0) + 6 j_{10}(\omega_0) - j_{00}(\omega_0) - 3 j_{10}(0) - 6 j_{20}(\omega_0) \right. \\ (III-22) \quad &\left. + 3 \left[8 j_{02}(0) + 6 j_{12}(\omega_0) - j_{02}(\omega_0) - 3 j_{12}(0) - 6 j_{22}(\omega_0) \right] \right\} \end{aligned}$$

$$j_{lm}(\omega) = \frac{1}{5} T_{2m}(\omega)$$

$$T_{2m}(\omega) = \frac{6D_{\perp} + (D_{\parallel} - D_{\perp})m^2}{1 + [6D_{\perp} + (D_{\parallel} - D_{\perp})m^2]^2 \omega^2}$$

Dans le cas d'une réorientation isotrope ($D_{\parallel}/D_{\perp} = 1$) le système précédent devient :

$$\begin{aligned} B &= B_0 b \Delta g \left[8 j(0) + 6 j(\omega_0) \right] \\ (III-22') \quad C &= \frac{b^2}{8} \left[20 j(0) - 4 j(\omega_0) \right] \end{aligned}$$

$$j(\omega) = \frac{1}{5} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}$$

.../...

A partir des valeurs expérimentales de B et C, lorsque l'on a mesuré les éléments des tenseurs hyperfin et ZEEMAN pour le noyau d'azote du radical considéré, le système III-22 permet de déterminer le rapport $D_{//}/D_{\perp}$ qui caractérise l'anisotropie de réorientation moléculaire, puis de déterminer $\tau_{\perp} = \frac{1}{6D_{\perp}}$ qui définit la vitesse de réorientation moléculaire. Dans le cas d'un radical doué d'un mouvement de réorientation isotrope à partir de B et C on peut déterminer τ_c qui dans la théorie de la diffusion moléculaire est lié au rayon effectif moyen de l'entité radicalaire (radical éventuellement solvaté) qui se déplace dans le milieu, par la relation de STOKES-EINSTEIN :

$$(III-23) \quad \tau_c = \frac{4\pi\eta r^3}{3kT} ; \quad r^3 = a^3 \kappa s$$

a est le rayon moyen de la molécule non solvatée, calculé à partir des dimensions moléculaires [33] .

κ est un coefficient empirique ajustable [34] qui dépend de la nature des molécules de soluté et de solvant ; les résultats expérimentaux montrent qu'il est indépendant de la température et que $0 < \kappa \leq 1$.

s représente l'effet de la solvation [30] qui modifie la taille de la molécule qui diffuse (radical non solvaté + effet de la solvation) : $s \geq 1$.

Pour isoler l'effet du milieu sur la géométrie moléculaire il faut calculer a indépendamment des mesures du temps de corrélation ; ce calcul peut être effectué [35] à partir des longueurs des liaisons et des rayons de VAN DER WAALS atomiques. Pour le radical nitroxyde I(TANO) ce calcul donne un rayon moyen $a = 3,3 \text{ \AA}$.

b) DIFFUSION ROTATIONNELLE D'UNE SONDE RADICALAIRE DE TYPE "SPHERIQUE":
RADICAL I (TANO) ; INFLUENCE DE LA SOLVATATION PAR LIAISON HYDROGENE SUR LE
RAYON MOYEN DU RADICAL SOLVATE.

Lorsque l'anisotropie de réorientation n'est pas trop importante

.../...

TABLEAU III - 5

Paramètres de réorientation moléculaire anisotrope des
radicaux nitroxydes I, II et III dissous en solvants
protiques et aprotiques .

- (1) Pour ces solvants aux températures considérées, la contribution des termes non séculaires n'est pas négligeable ; le rapport B/C n'est pas constant en fonction de η/T et il doit être calculé pour chaque point de mesure .

RADICAL	SOLVANT	B/C exp	$D_{//}/D_{\perp}$ (diffusion)	τ_{22}/τ_{20} (collisions fortes)
I	Eau (1)	—	1	1
	Méthanol	0,95	1,5	0,81
	Ethanol	1,12	3	0,44
	Trifluoro-éthanol	1,20	4,5	0,33
	Ethanol deutéré	1,12	3	0,44
	Butanol	1,12	3	0,44
	Pentanol	1,13	2,5	0,49
	D.M.S.O.	—	1	1
	D.M.F.	1,00	1,15	0,95
II	Ethanol	1,15	3	0,40
	Butanol	1,15	2,5	0,49
	D.M.S.O.	0,95	1,5	0,8
	M.B.B.A.	1,11	5	0,3
III pour n=2,4,6 et 8	Ethanol	1,39	8	0,17
	Butanol	1,39	8	0,17
	D.M.S.O.	1,34	7	0,2
	Octyl benzyl	1,59	16	0,090
	Diéthyl benzyl	1,59	16	0,090
	M.B.B.A. (phase isotrope)	1,60	17	0,089
	E.B.B.A. (phase isotrope)	1,7	27	0,053

TABLEAU III-5



$\tau_{\perp} / \tau_{\parallel} < 8$ le temps de réorientation déterminé en supposant une réorientation isotrope τ_c satisfait à la relation :

$$\tau_c \approx \sqrt{\tau_{\perp} \tau_{\parallel}}$$

A partir de la valeur expérimentale de τ_c on pourra donc déterminer le rayon moyen de l'entité radicalaire : r .

Pour le radical I (TANO) le temps de corrélation τ_c est représenté en fonction de η/T dans divers solvants protiques et aprotiques (Figure III-9a). Les résultats expérimentaux permettent de montrer (Figure III-9b) que $a(\kappa s)^{1/3}$ qui détermine le rayon moyen de diffusion de la sonde radicalaire éventuellement solvatée dépend [36] fortement du solvant mais aussi de la température ; si κ est indépendant de la température par contre s varie avec elle ; pour tous les solvants utilisés $\kappa < 1$.

En solvants fortement protiques (eau, méthanol, trifluoro-éthanol, éthanol) $a(\kappa s)^{1/3}$ reste grand alors que dans les alcools à chaîne plus longue tels que le butanol et le pentanol, le rayon moyen du radical solvaté est plus faible et a une valeur voisine de celle obtenue en solvant aprotique. Les résultats comparés pour l'éthanol et l'éthanol deutéré montrent que ce dernier solvaté moins le TANO que l'éthanol protoné, ce résultat est conforme à l'effet isotopique que l'on peut attendre pour la solvation entre les groupements - OH et - OD.

Cette étude peut être complétée par la détermination dans les divers solvants de $\tau_{\perp} / \tau_{\parallel}$ qui caractérise l'anisotropie de réorientation de l'entité radicalaire donc les effets stériques anisotropes de la solvation.

c) DIFFUSION ROTATIONNELLE ANISOTROPE DU RADICAL TANO

Radical TANO dissous dans le D.M.F.

Pour ce solvant aprotique les résultats expérimentaux sont résumés

.../...

FIGURES III - 9

Solvatation du radical nitroxyde I dans divers solvants .

- a) Le temps de corrélation τ_c est exprimé en fonction de $\eta/T^{(*)}$
- b) Les variations du rayon moyen r sont représentées en fonction de $\eta/T^{(*)}$

● : D.M.S.O.	✱ : Butanol	Δ : Ethanol	⊙ : Méthanol
✱/✱ : Pentanol	▲ : Ethanol deutéré (C ₂ H ₅ OD)	◻ : Trifluoro- éthanol	✕ : eau

(*) η représente la viscosité du milieu .

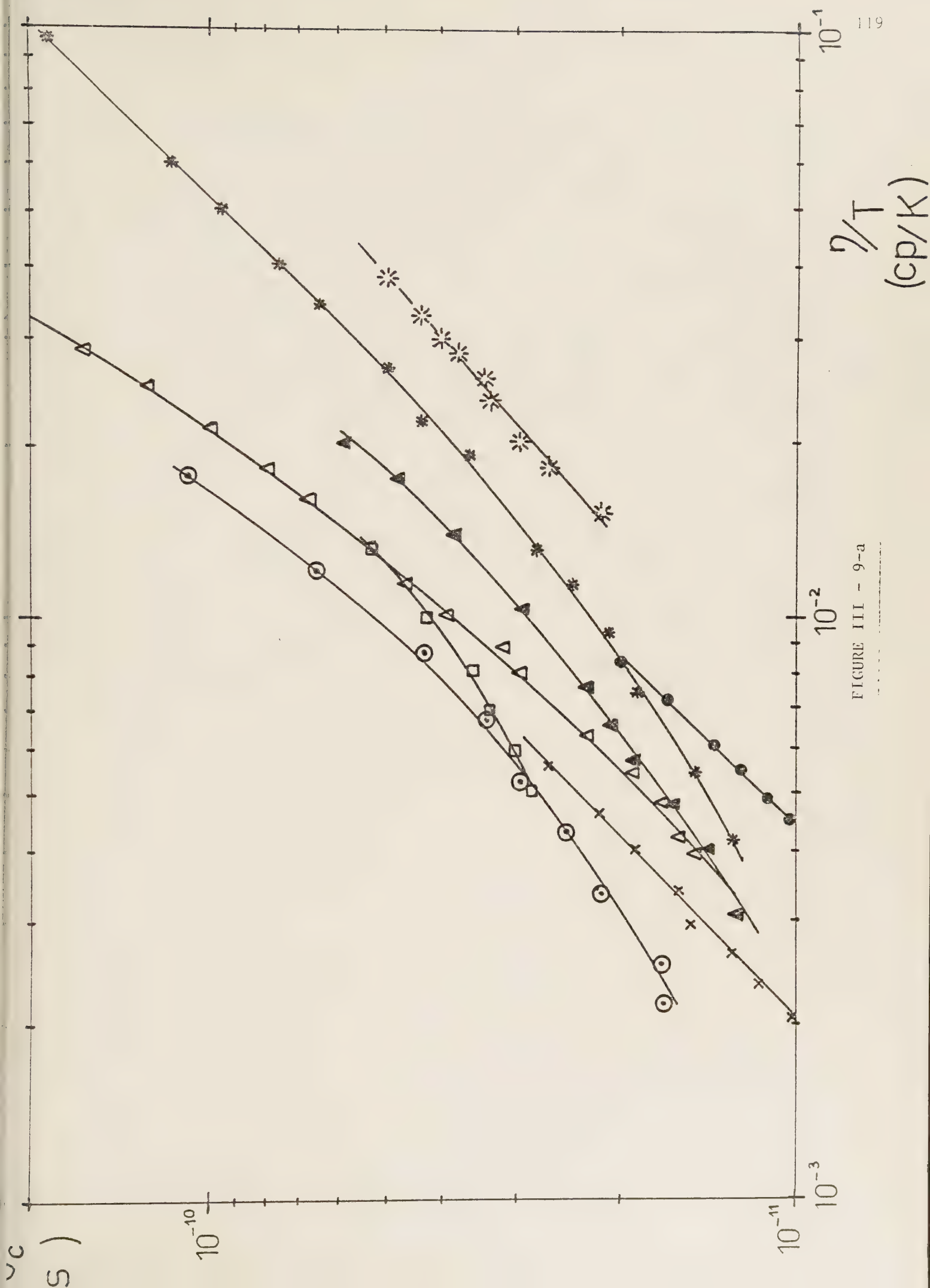


FIGURE III - 9-a



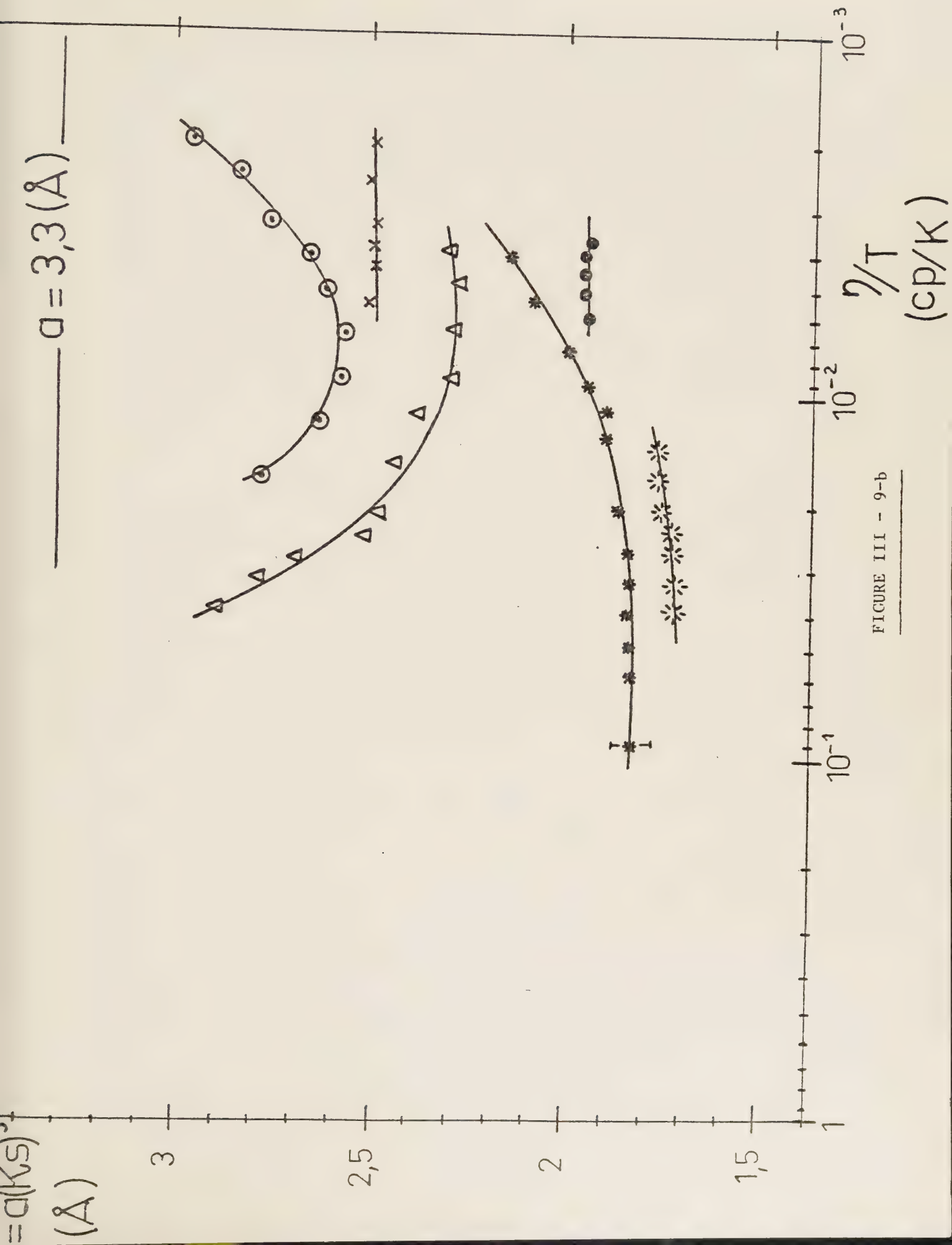


FIGURE III - 9-b



par les figures III-10 et III-11 où sont représentées les courbes de C en fonction de B et les temps de corrélation τ_c (exprimés à partir des valeurs expérimentales de B et de C) en fonction de l'inverse de la température. Dans un tel solvant nous pouvons admettre que les interactions, par liaison hydrogène, soluté-solvant sont négligeables et que la diffusion rotationnelle du radical est "libre". Les résultats expérimentaux montrent que la réorientation du radical est pratiquement isotrope (Tableau III-5) pour des temps de réorientation supérieurs à 5.10^{-11} s. A haute température pour des valeurs de η/T petites, l'influence des termes non séculaires n'est plus négligeable et les valeurs expérimentales de C en fonction de B s'écartent notablement de la courbe théorique calculée en supposant une réorientation isotrope du radical (Figure III-10). D'autre part les valeurs de τ_c déduites de B diffèrent de celles déduites du coefficient C (Figure III-11).

Ces observations peuvent être rapprochées de celle de FREED et Col. [37][38] : dans le cas de mouvements suffisamment rapides ($\omega_0^2 \tau_c^2 \approx 1$), pour que les termes non séculaires donnent une contribution importante à la relaxation, les valeurs théoriques et expérimentales du rapport B/C divergent. D'autre part en l'absence de changement de phase du solvant en fonction de la température cette divergence ne peut être attribuée à un caractère non isotrope du mouvement qui apparaîtrait de façon spontanée. Cependant les résultats expérimentaux peuvent être interprétés en supposant que les densités spectrales non séculaires sont de la forme :

$$(III-24) \quad j(\omega_0) = \frac{1}{5} \frac{\tau_c}{1 + \epsilon \omega_0^2 \tau_c^2}$$

où ϵ est un paramètre ajustable qui permet de faire concorder les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux. Dans la théorie de FREED et Col. ce paramètre traduit la divergence du mouvement moléculaire par rapport à une simple diffusion rotationnelle de type Brownien. Cette divergence est supposée provenir du couplage de la réorientation moléculaire avec d'autres degrés de liberté de la molécule. Dans ce modèle les auteurs introduisent dans l'équation de FOKKER-PLANCK l'effet d'interactions inter-moléculaires qui créent un "moment fluctuant" au niveau de la molécule de soluté ;

..../...

FIGURE III - 10

Représentation de $C^{(*)}$ en fonction de $B^{(*)}$ pour le radical
nitroxyde I dissous dans le D.M.F.

○ : Points expérimentaux

— : Courbe théorique avec $\varepsilon = 1$ et $D_{//}/D_{\perp} = 1$

- - - : Courbe théorique avec $\varepsilon = 4$ et $D_{//}/D_{\perp} = 1$

$$(*) \quad T_2^{-1}(I_z) = A + BI_z + CI_z^2$$



FIGURE III - 10

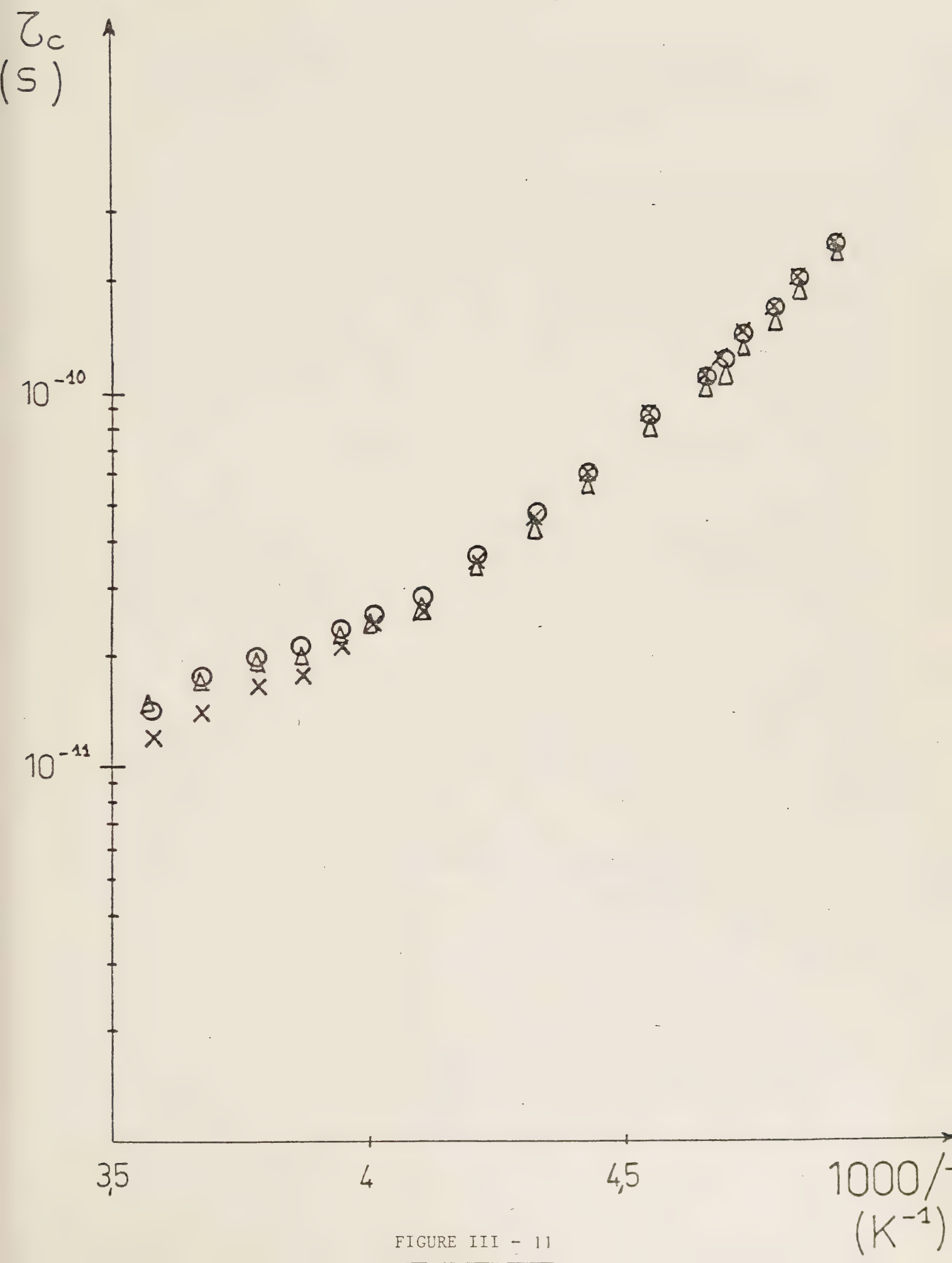
FIGURE III - 11 ---

Temps de réorientation τ_c du radical nitroxyde I dissous dans le D.M.F.

Δ : τ_c calculé à partir des valeurs de $C^{(*)}$ pour $\varepsilon = 1$ et $\varepsilon = 4$

$\times, \bigcirc$: τ_c calculé à partir des valeurs de $B^{(*)}$ $\times$: $\varepsilon = 1$
 $\bigcirc$: $\varepsilon = 4$

$$(*) \quad T_2^{-1} (I_z) = A + BI_z + CI_z^2$$





la fonction de corrélation de ce moment est supposée décroître exponentiellement avec une constante de temps τ_M qui est relié au temps caractéristique de réorientation du radical τ_c par : $\tau_M = \tau_c (\sqrt{\epsilon} - 1)$.

L'analyse des résultats expérimentaux, que nous obtenons à haute température, à l'aide de la théorie précédente en introduisant un paramètre $\epsilon = 4$, permet d'assurer une bonne concordance entre les valeurs de τ_c déduites de B et de C jusqu'à des temps de corrélation de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-11}$ s (Figure III-11). Une telle valeur de ϵ permet aussi de rendre compte de façon satisfaisante des valeurs expérimentales de C en fonction de B (Figure III-10) pour des temps de corrélation variant de $1,5 \cdot 10^{-11}$ s à $2,5 \cdot 10^{-10}$ s et pour une réorientation "quasi isotrope" du radical.

Radical TANO dissous en solvants protiques

En solvants protiques lorsque les interactions par liaison hydrogène soluté-solvant sont importantes on observe une dépendance, en fonction du solvant, du caractère isotrope ou anisotrope de la réorientation moléculaire de la sonde radicalaire (Tableau III-5).

Pour des molécules de solvant de petite taille et de forme "sphérique" telles que l'eau et le méthanol, bien que le caractère protique de ces solvants soit important, la réorientation est "quasi isotrope". Pour des alcools à chaînes plus longues (éthanol, butanol, pentanol), la réorientation devient anisotrope ($\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} \neq 3$) avec pour axe de symétrie l'axe moléculaire x dirigé suivant l'axe de la liaison $N-O$. Ce caractère semble donc lié plus à la forme géométrique des molécules solvatantes qu'à la force de la liaison hydrogène. Les résultats comparés dans l'éthanol, l'éthanol deutéré et le trifluoro-éthanol montrent cependant, que pour une géométrie moléculaire identique la réorientation est d'autant plus anisotrope que la liaison soluté-solvant est forte.

Pour le TANO la présence des groupements méthyles en position α par rapport au groupement nitroxyde et la disposition des atomes pouvant être solvatés le long de l'axe moléculaire x favorisent une solvation directionnelle ; celle-ci donnera au radical solvaté une géométrie moléculaire

laire plus anisotrope que celle du radical non solvaté. L'entité solvatée sera d'autant plus anisotrope que les molécules de solvant le seront ; elle sera d'autant plus "rigide" que la liaison hydrogène soluté-solvant sera forte.

Pour des temps de réorientation moléculaire $\tau_{\perp} \geq 10^{-10}$ s, l'anisotropie de réorientation est indépendante de la température. Par contre dans les divers solvants considérés lorsque la contribution à la relaxation des termes non séculaires n'est plus négligeable la concordance entre les valeurs expérimentales et calculées, à partir de densités spectrales non séculaires du type DEBYE, du rapport B/C n'est plus satisfaisante (Figures III-12, III-13). L'introduction d'un fort coefficient ϵ voisin de 10 dans l'expression des densités spectrales non séculaires est nécessaire pour comparer les résultats expérimentaux et théoriques dans le butanol, l'éthanol, l'éthanol deutéré et le trifluoro-éthanol.

Ce comportement observé aux hautes températures pour la réorientation de la sonde de type I dissoute en solvants protiques pourrait aussi être attribué à une diminution des effets de la solvation avec la température qui justifierait ainsi la décroissance apparente de l'anisotropie de réorientation ; cependant on constate (Figure III-13), dans le cas du butanol, que même à haute température les valeurs expérimentales de B et de C ne peuvent s'expliquer par une réorientation pratiquement isotrope du radical.

D'autre part la détermination à partir de $\tau_c \neq \sqrt{\tau_{\perp} \tau_{\parallel}}$ du rayon moyen du TANO dans le butanol a montré que la valeur de ce rayon moyen ne diminue plus lorsque la température augmente alors que les variations théoriques et expérimentales de C en fonction de B ne concordent plus, ce qui confirme qu'aux températures considérées le radical reste solvaté.

Bien que la modification, par la solvation, de la forme géométrique des entités radicalaires qui diffusent nous permette d'interpréter qualitativement l'anisotropie de réorientation du TANO dans les solvants protiques, une étude plus approfondie, en remarquant en particulier que l'effet de la solvation sur le rayon moyen isotrope décroît lorsque le solvant protique est à chaîne plus longue, associerait au phénomène précé-

dent les propriétés anisotropes du facteur empirique κ introduit par KIVELSON [34] . Ce facteur qui traduit les effets de l'environnement sur la diffusion du radical devient dans le cas d'une diffusion anisotrope un tenseur dont les composantes vérifient :

$$(III-25) \quad D_{//, \perp} = \frac{kT}{8\pi\eta (a^3_{//, \perp} \lambda_{//, \perp}) \kappa_{//, \perp}}$$

$$(III-26) \quad \kappa_{//, \perp} = \frac{3}{4a^2} \frac{\langle J^2_{//, \perp} \rangle}{\langle F^2 \rangle}$$

$J_{//, \perp}$ représente le moment des forces inter-moléculaires par rapport à l'axe // ou $\perp$; tandis que F représente toutes les forces inter-moléculaires s'exerçant sur la sonde radicalaire.

Dans le cas du TANO la molécule est sensiblement sphérique et le facteur κ devrait être un scalaire mais la molécule solvatée possède elle, une symétrie moindre puisque la solvation se fait préférentiellement suivant l'axe $N-O$ et le facteur κ devient un tenseur dont les valeurs des composantes $\kappa_{//}$ et $\kappa_{\perp}$ permettent d'expliquer l'anisotropie de réorientation expérimentale.

Ces résultats montrent que la réorientation moléculaire d'une sonde "sphérique" en milieu protique ne peut s'expliquer rigoureusement qu'en associant aux effets de la solvation ceux des propriétés anisotropes du tenseur $\tilde{\kappa}$.

d) DIFFUSION ROTATIONNELLE DU RADICAL NITROXYDE DE TYPE II

Les mesures du temps de corrélation τ_c montrent que le rayon moyen de ce radical est moins sensible à la solvation que le radical étudié précédemment.

Les valeurs de $D_{//}/D_{\perp}$ (Tableau III-5) déterminées dans le butanol, l'éthanol, le D.M.S.O. ou la phase isotrope du M.B.B.A. montrent que l'anisotropie de réorientation n'est pas très importante bien que la forme géo-

FIGURE III - 12

Représentation de $C^{(*)}$ en fonction de $B^{(*)}$ pour le radical
nitroxyde I dissous dans divers solvants protiques .

Δ : Ethanol ; $\blacktriangle$: Ethanol deutéré ; $\blacksquare$: trifluoroéthanol

Courbes théoriques calculées pour :

$$\begin{array}{l}
 \text{---} : D_{//} / D_{\perp} = 3 \quad ; \quad \epsilon = 1 \\
 \text{- - -} : D_{//} / D_{\perp} = 3 \quad ; \quad \epsilon = 4 \\
 \text{- . .} : D_{//} / D_{\perp} = 3 \quad ; \quad \epsilon = 10 \\
 \text{. . .} : D_{//} / D_{\perp} = 1 \quad ; \quad \epsilon = 1
 \end{array}$$

$$(*) \quad T_2^{-1}(I_z) = A + BI_z + CI_z^2$$

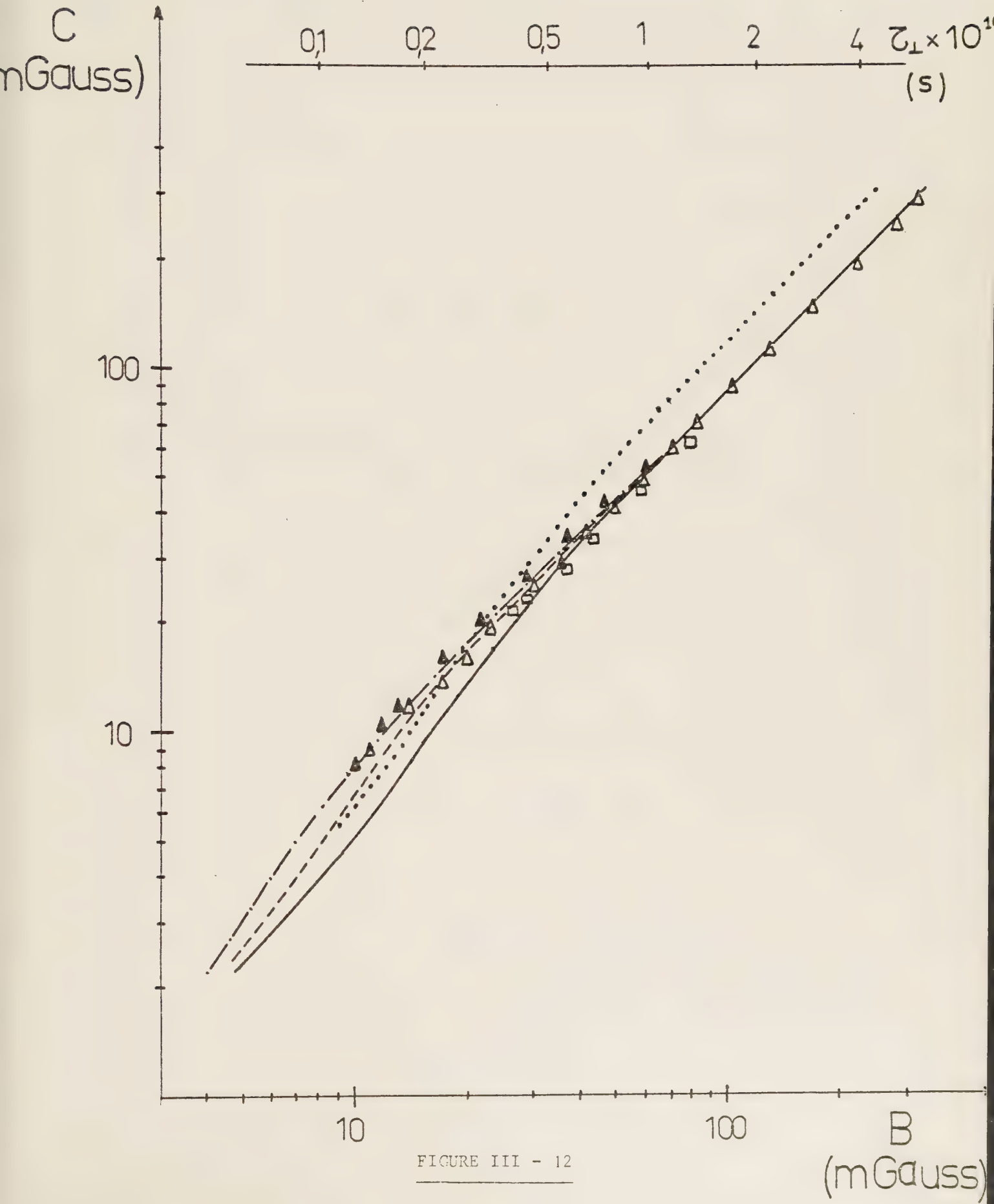


FIGURE III - 12

FIGURE III - 13

(*) (*)
Représentation de C en fonction de B pour le radical
nitroxyde I dissous dans le butanol .

* : Points expérimentaux .

Courbes théoriques calculées pour :

 : $D_{//} / D_{\perp} = 3$; $\epsilon = 1$

 : $D_{//} / D_{\perp} = 3$; $\epsilon = 4$

 : $D_{//} / D_{\perp} = 3$; $\epsilon = 10$

 : $D_{//} / D_{\perp} = 1$; $\epsilon = 1$

$$(*) \quad T_2^{-1}(I_z) = A + BI_z + CI_z^2$$

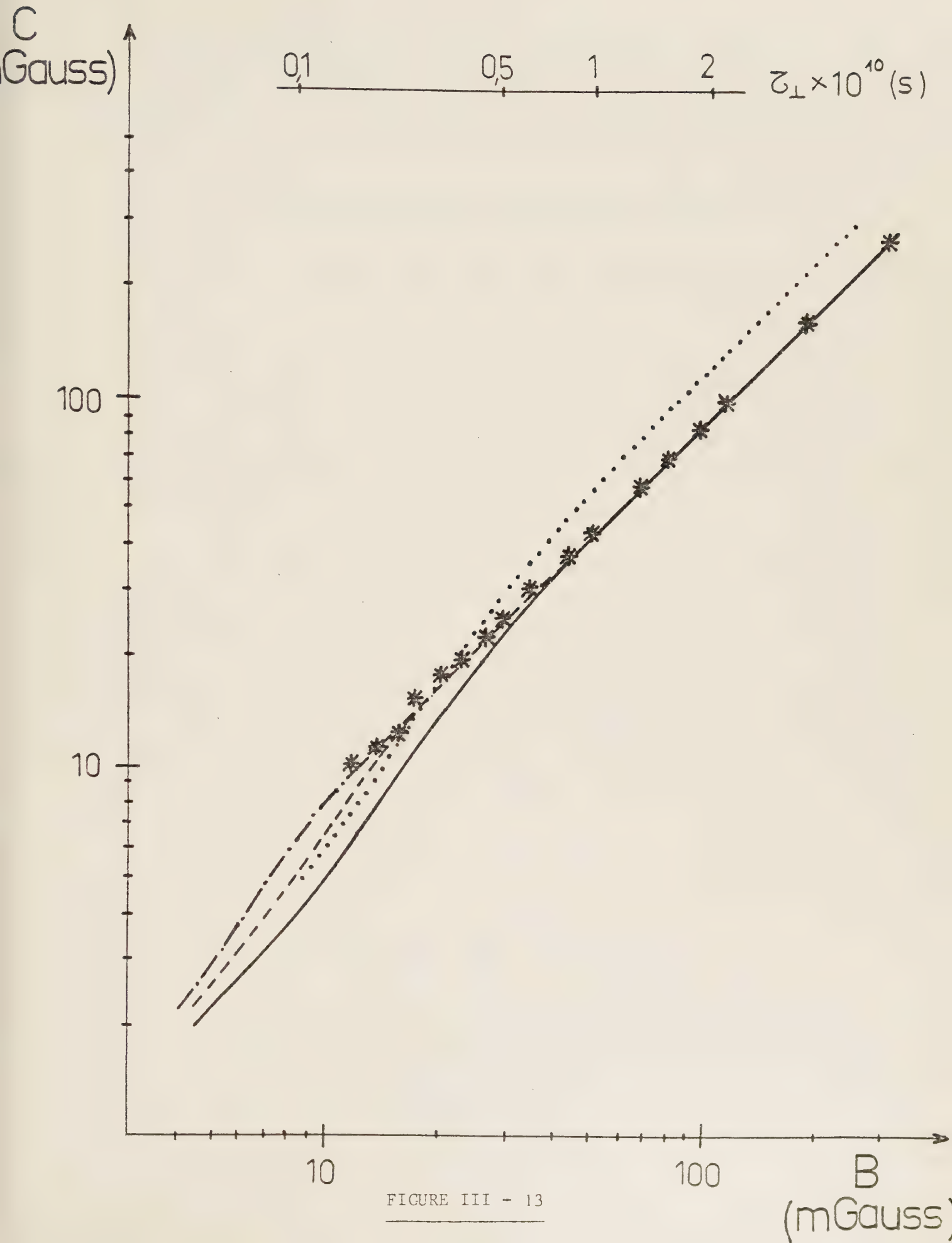


FIGURE III - 13



métrique du radical déduite du modèle moléculaire soit allongée. Ceci peut être attribué à une mauvaise rigidité de la molécule dans sa forme allongée ; ces résultats seront d'ailleurs confirmés par les faibles valeurs déterminées pour les paramètres d'ordre de cette sonde dissoute dans la phase nématique de M.B.B.A.

e) DIFFUSION ROTATIONNELLE DES RADICAUX NITROXYDES DE TYPE III

Radicaux III dissous dans l'éthanol, le butanol et le D.M.S.O.

Pour ces radicaux de forme géométrique allongée l'anisotropie de réorientation dépend peu du caractère protique ou aprotique du solvant ; ceci provient sans doute de leur grande taille moléculaire faiblement perturbée par l'apport de la solvation. De plus cette anisotropie de réorientation est beaucoup plus importante que pour les radicaux de types I et II (Tableau III-5).

Dans les solvants et aux températures considérées C varie linéairement en fonction de B lorsque η/T varie (Figures III-14, et III-15). D'autre part quelle que soit la longueur de la chaîne aliphatique (n variant de 2 à 8) l'anisotropie de réorientation reste constante : $\frac{D_{//}}{D_{\perp}} \approx 8$ aux erreurs expérimentales près. La rigidité moléculaire provient donc essentiellement du "cœur" de la sonde radicalaire. Lorsque la longueur de la chaîne augmente sa flexibilité et l'angle que fait sa direction moyenne avec l'axe du "cœur" moléculaire compensent l'augmentation prévisible de l'anisotropie de réorientation.

Pour les radicaux considérés qui sont peu solvatés :

$$\frac{D_{//}}{D_{\perp}} = \frac{a_{\perp}^3}{a_{//}^3} \frac{\lambda_{\perp}}{\lambda_{//}} \times \frac{\kappa_{\perp}}{\kappa_{//}} \approx \frac{a_{\perp}^3}{a_{//}^3} \frac{\kappa_{\perp}}{\kappa_{//}} \approx 8$$

Les dimensions géométriques du radical peuvent être déterminés [35] à partir du modèle moléculaire. Pour les radicaux de type III $\frac{a_{\perp}^3}{a_{//}^3} \approx 2,3$ puisque $\frac{D_{//}}{D_{\perp}} \approx 8$ dans les solvants tels que l'éthanol, le butanol ou même le D.M.S.O. le rapport des composantes du tenseur $\tilde{\kappa}$ est tel que : $\frac{\kappa_{\perp}}{\kappa_{//}} \approx 3,5$.

FIGURE III - 14

Représentation de $C^{(*)}$ en fonction de $B^{(*)}$ pour le radical
nitroxyde III($n^{(**)}=8$) dissous en milieu fluide .

○ : D.M.F.

△ : Ethanol

— : Courbe théorique avec $D_{//}/D_{\perp} = 8$

..... : Courbe théorique avec $D_{//}/D_{\perp} = 1$

$$(*) \quad T_2^{-1}(I_z) = A + BI_z + CI_z^2$$

(**) Voir figure III - 4

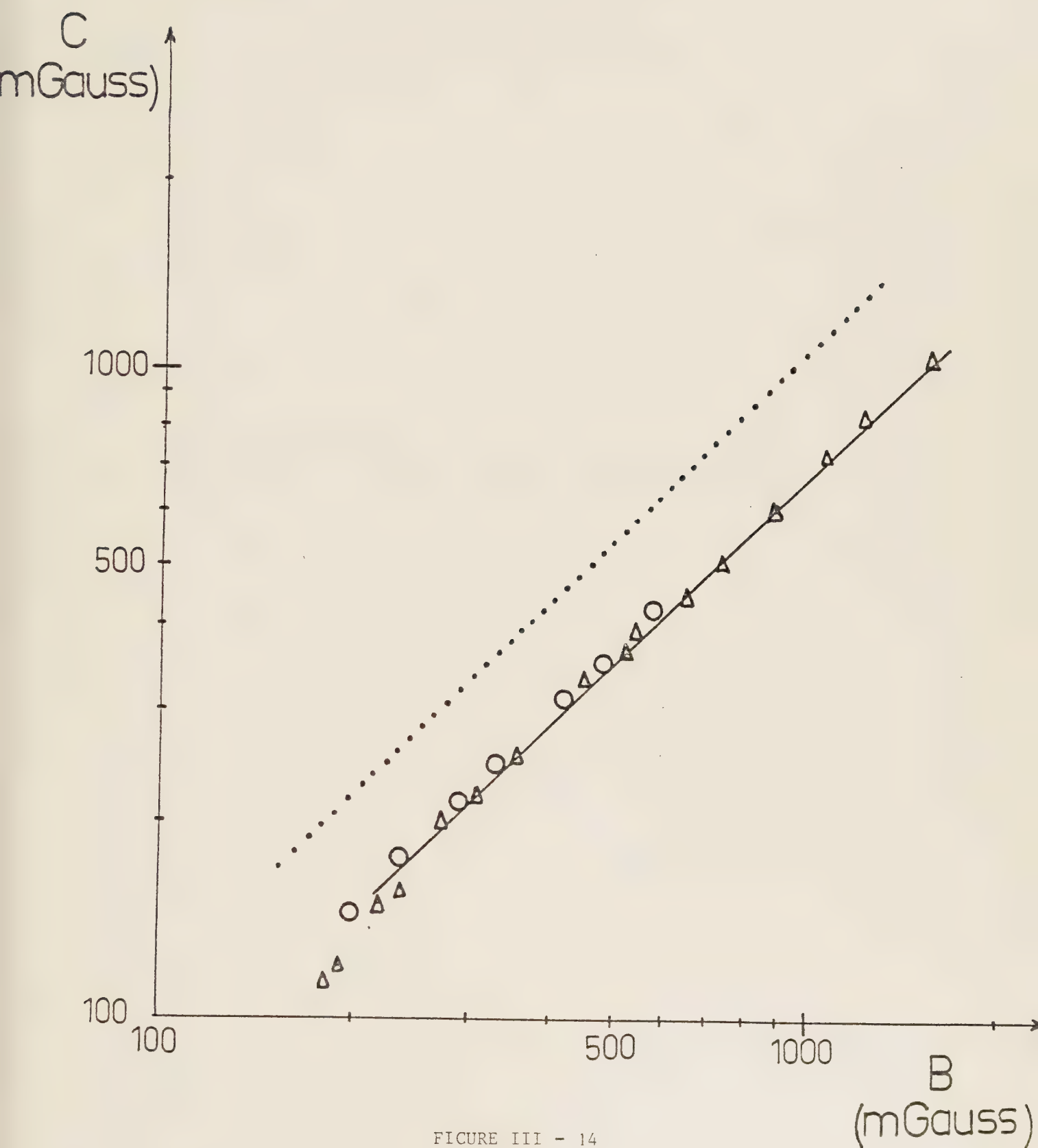


FIGURE III - 15

Représentation de $C^{(*)}$ en fonction de $B^{(*)}$ pour les radicaux nitroxydes III dissous dans le butanol .

× : radical III avec $n^{(**)} = 8$

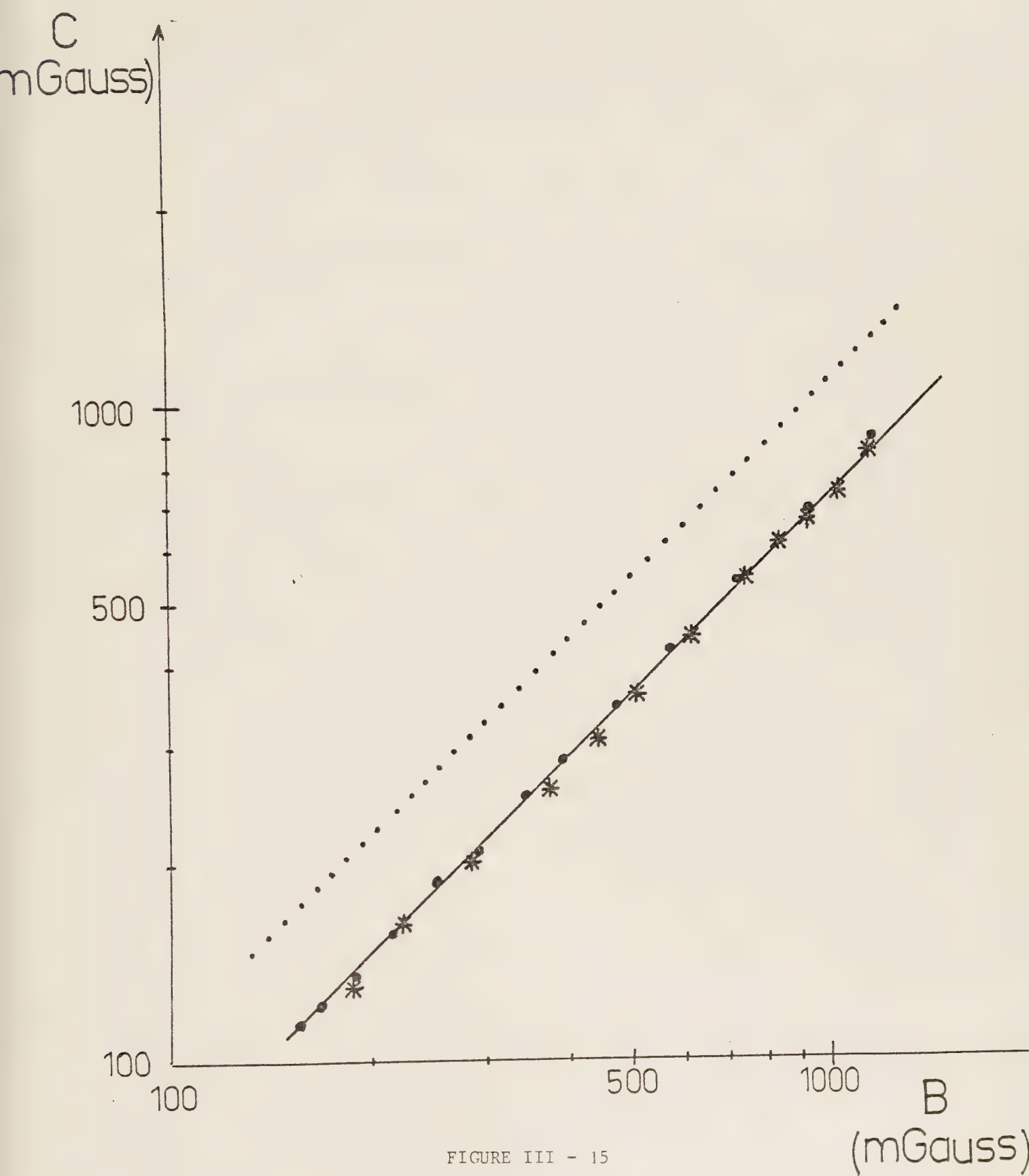
○ : radical III avec $n = 2$

— : Courbe théorique avec $D_{//} / D_{\perp} = 8$

⋯ : Courbe théorique avec $D_{//} / D_{\perp} = 1$

$$(*) \quad T_2^{-1}(I_z) = A + BI_z + CI_z^2$$

(**) voir figure III - 4





Lorsque n varie de 2 à 8, si l'anisotropie de réorientation reste constante, pour une même valeur de η/T , $\tau_{\perp}$ croît lorsque l'on passe de $n=2$ à $n=8$. La variation de $\tau_{\perp}$ en fonction de $1000/T$ est représentée (figure III-16) pour les radicaux de type III dissous dans le butanol ; les résultats montrent que l'on peut écrire :

$$\tau_{\perp} = \tau_{\perp 0} \exp -\frac{E}{kT}$$

L'énergie d'activation de la réorientation moléculaire étant de $E = -7,4$ Kcal/mole.

Radicaux III dissous dans des solvants à molécules géométriquement très anisotropes.

Ce type de solvants comprend le M.B.B.A. et l'E.B.B.A., dans leurs phases isotropes, ainsi que l'octyl-benzyl et le diéthyl-benzyl. Dans de tels solvants les molécules sont à géométrie très anisotrope mais contrairement aux alcools à chaînes assez longues, en plus de la partie flexible des chaînes carbonnées, ces molécules possèdent un ou plusieurs groupements rigides. L'octyl-benzyl et le diéthyl-benzyl n'existent pas sous forme de mésophases quelle que soit la température.

Si pour des solvants tels que l'éthanol, le butanol ou le D.M.S.O. $D_{//}/D_{\perp}$ ne dépend pratiquement pas de la nature du solvant, il n'en est plus de même dans l'octyl-benzyl ou le diéthyl-benzyl. Dans ces solvants B/C est de l'ordre de 1,6 pour les radicaux III ($n=2$ et $n=8$). Par ailleurs pour les quatre sondes de type III dans les phases isotropes du M.B.B.A. et de l'E.B.B.A. et pour des températures où seuls interviennent dans la relaxation les termes séculaires et pseudo-séculaires, B/C est de l'ordre de 1,6 dans le M.B.B.A. et de 1,7 dans l'E.B.B.A. (Figures III-17). Aucun de ces solvants ne forme de liaison hydrogène avec le radical ; d'autre part les considérations de forme géométrique du radical ne permettent pas de justifier à elles seules l'anisotropie de réorientation $D_{//}/D_{\perp} = 17$ pour $B/C = 1,6$ et $D_{//}/D_{\perp} = 27$ pour $B/C = 1,7$. Mais cette anisotropie très forte peut s'expliquer en constatant que dans la phase isotrope des cristaux liquides les molécules, de

.../...

FIGURE III - 16

Temps de réorientation $\tau_{\perp}$ pour les radicaux nitroxydes III
dissous dans le butanol.

$$* : n^{(*)} = 8 ; \quad \times : n = 4 ; \quad \bullet : n = 2$$

(les $\tau_{\perp}$ sont calculés à partir du terme $C^{(**)}$)

(*) voir figure III - 4

$$(**) \quad T_2^{-1}(I_z) = A + BI_z + CI_z^2$$

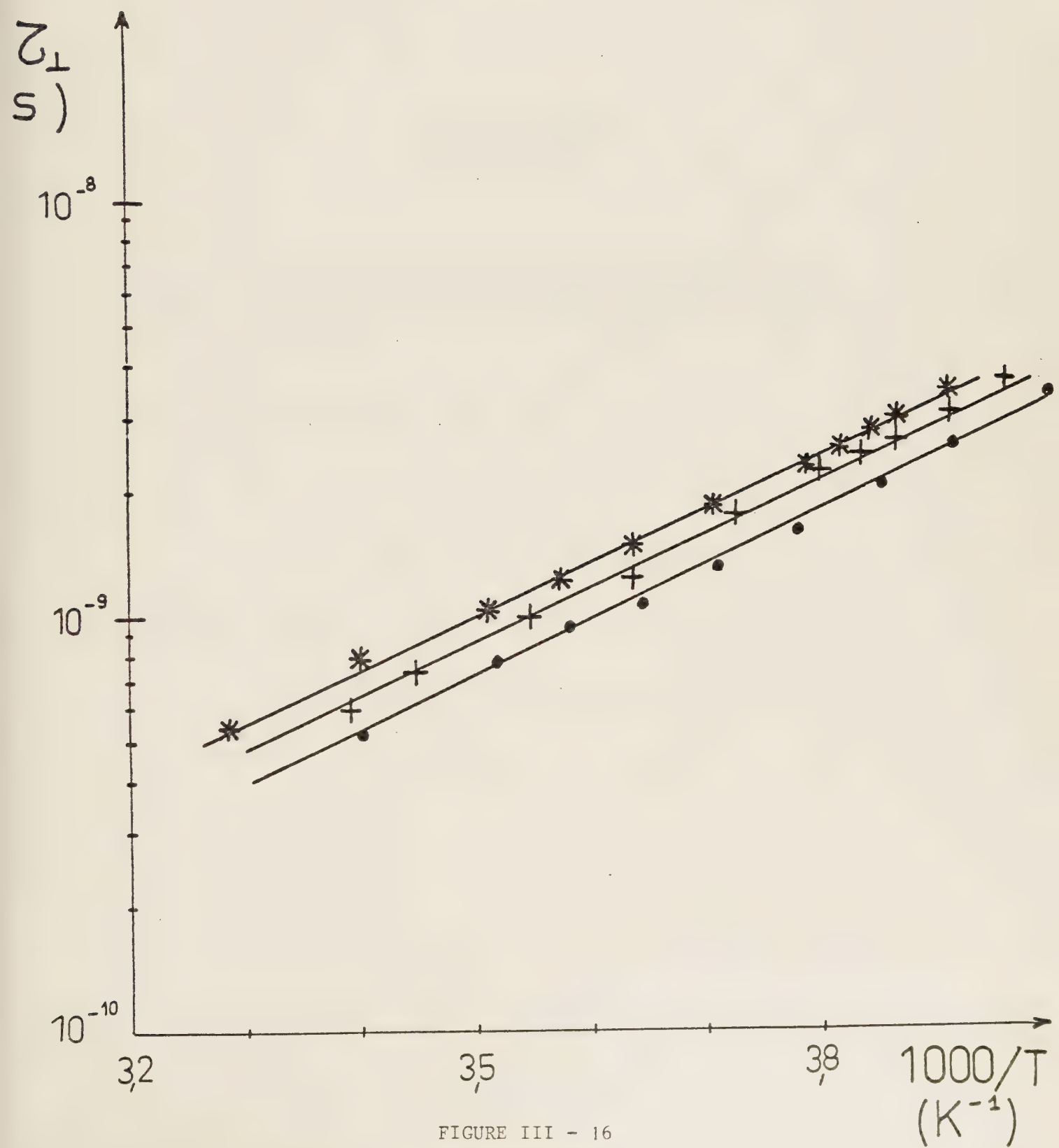


FIGURE III - 16

FIGURES III - 17

Représentation de C en fonction de B pour les radicaux nitro-
xydes III dissous dans les cristaux liquides en phase isotrope.

a) Radicaux III avec : ● : $n^{(*)} = 2$; ✕ : $n = 6$, dissous dans le M.B.B.A.

——— Courbe théorique avec $D_{//} / D_{\perp} = 17$

..... Courbe théorique avec $D_{//} / D_{\perp} = 1$

b) Radicaux III avec : ✕ : $n = 4$; ● : $n = 8$ dissous dans l'E.B.B.A.

——— Courbe théorique avec $D_{//} / D_{\perp} = 27$

..... Courbe théorique avec $D_{//} / D_{\perp} = 1$

(*) voir figure III - 4

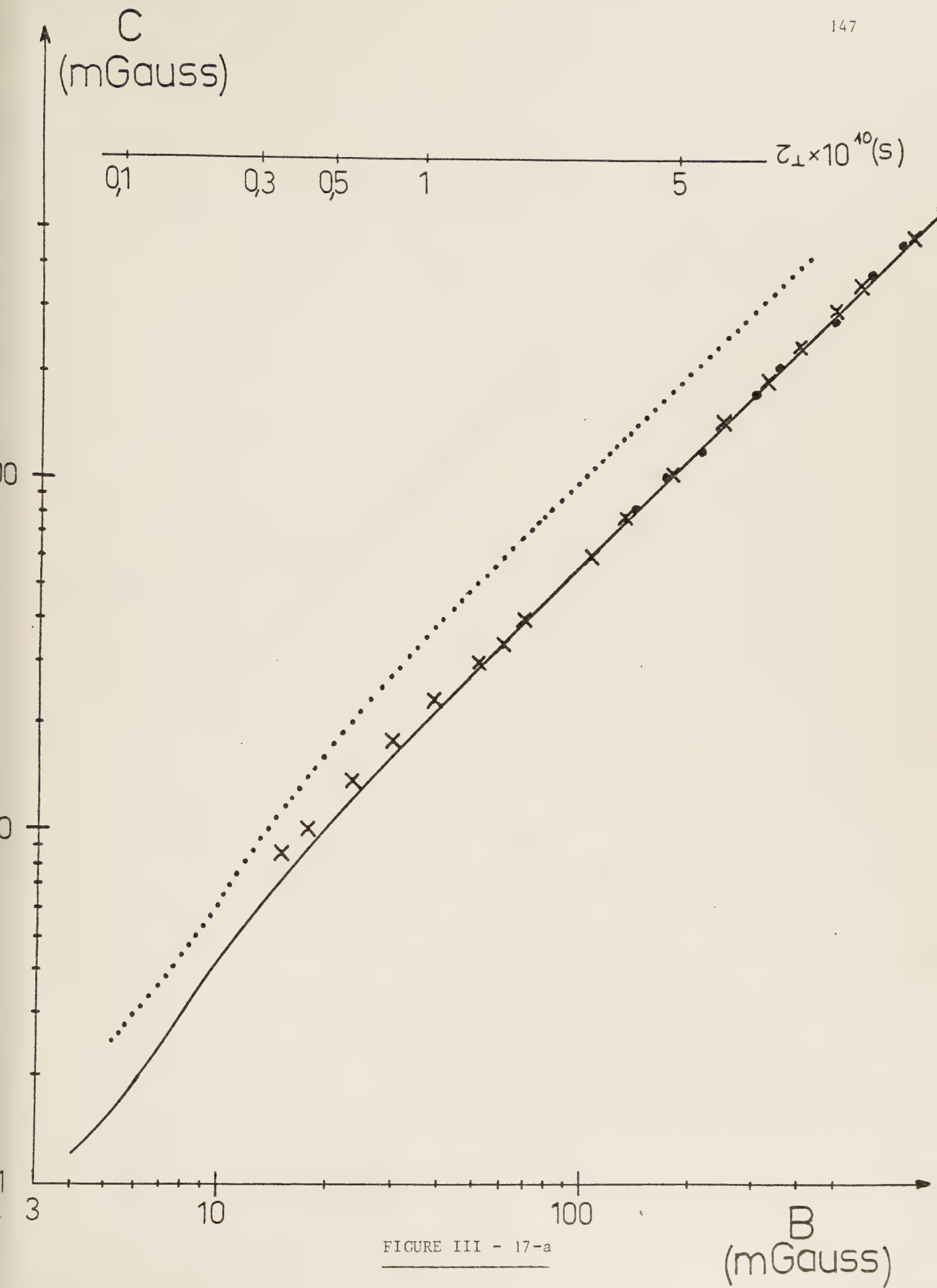
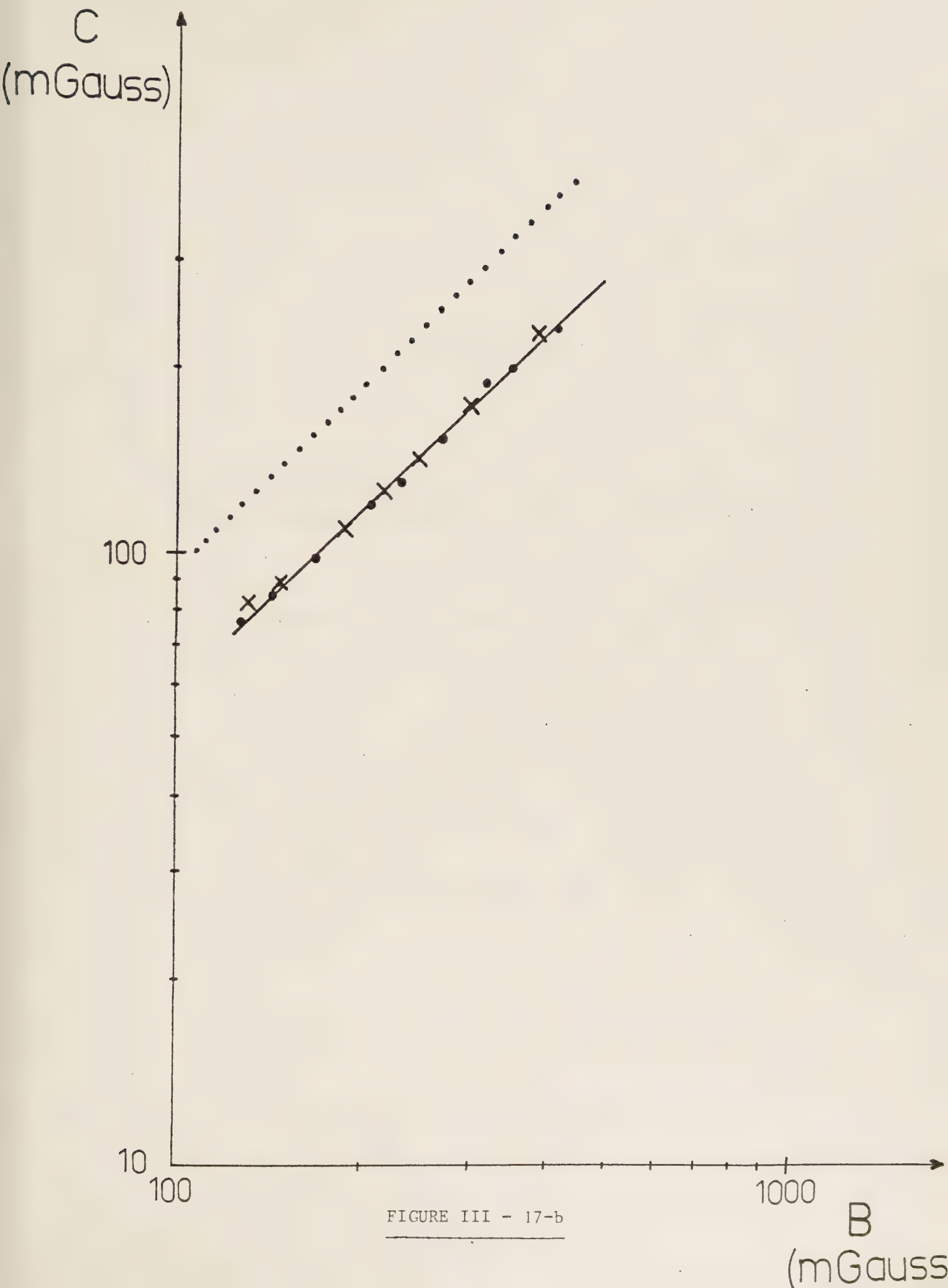


FIGURE III - 17-a



FIGURES III - 18

Temps de réorientation $\tau_{\perp}$ pour les radicaux nitroxydes III
dissous dans les phases isotropes des cristaux liquides .

a) Phase isotrope du M.B.B.A.

$\times : n^{(*)} = 8 ; \bullet : n = 6 ; \bigcirc : n = 4 ; \Delta : n = 2$

(les $\tau_{\perp}$ sont calculés à partir du terme $C^{(**)}$)

b) Phase isotrope du E.B.B.A.

$\bullet : n = 8 ; \times : n = 2$

Afin de préserver la clarté de la figure des $\tau_{\perp}$, correspondants aux radicaux avec $n = 4$ et $n = 6$, ne sont pas représentés.

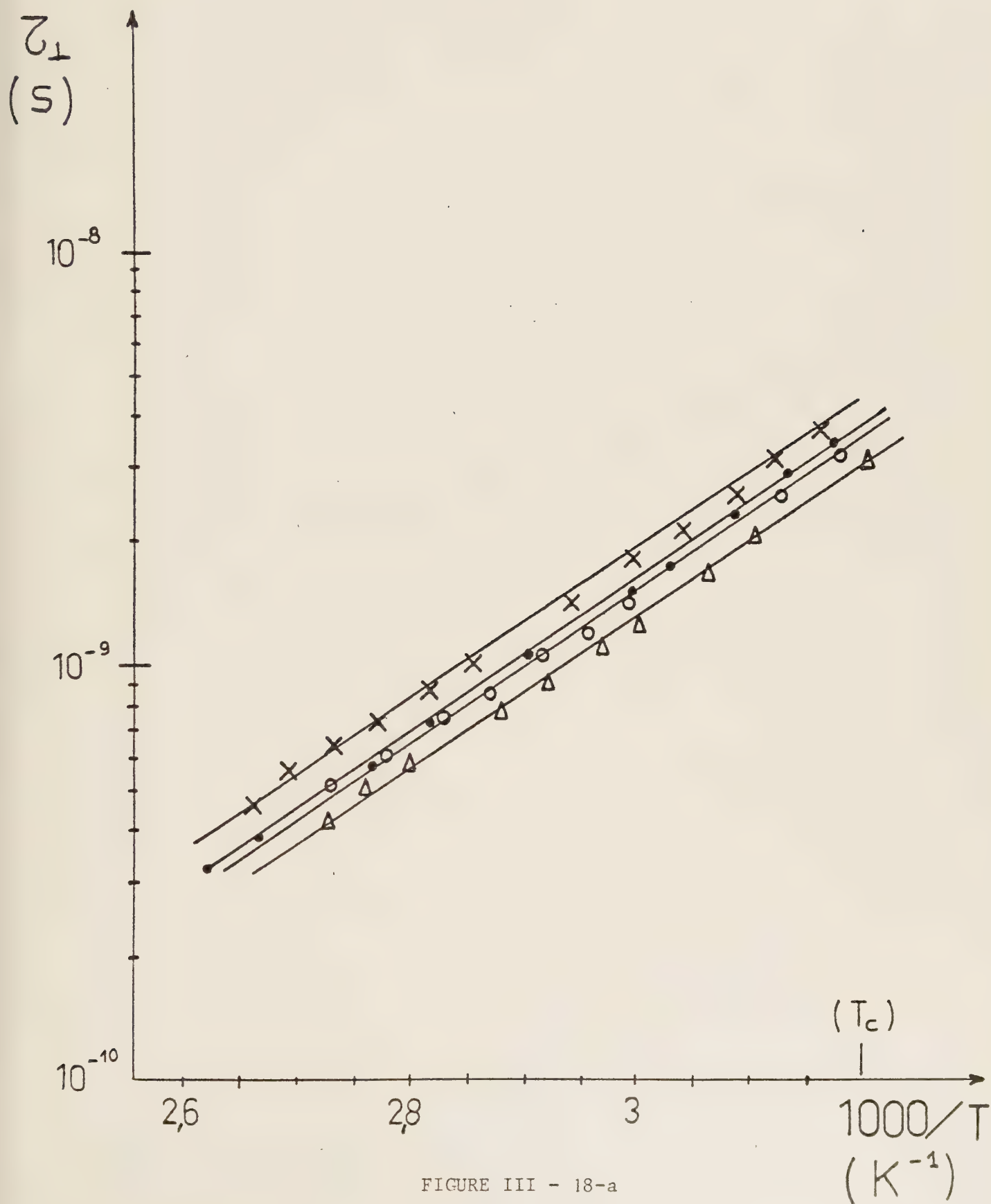
(les $\tau_{\perp}$ sont calculés à partir du terme C)

c) Phase isotrope du M.B.B.A. pour le radical avec $n = 6$

$\bigcirc : \tau_{\perp}$ tiré de $B^{(**)}$; $\times : \tau_{\perp}$ tiré de C

(*) voir figure III - 4

$$(**) T_2^{-1} (I_z) = A + BI_z + CI_z^2$$



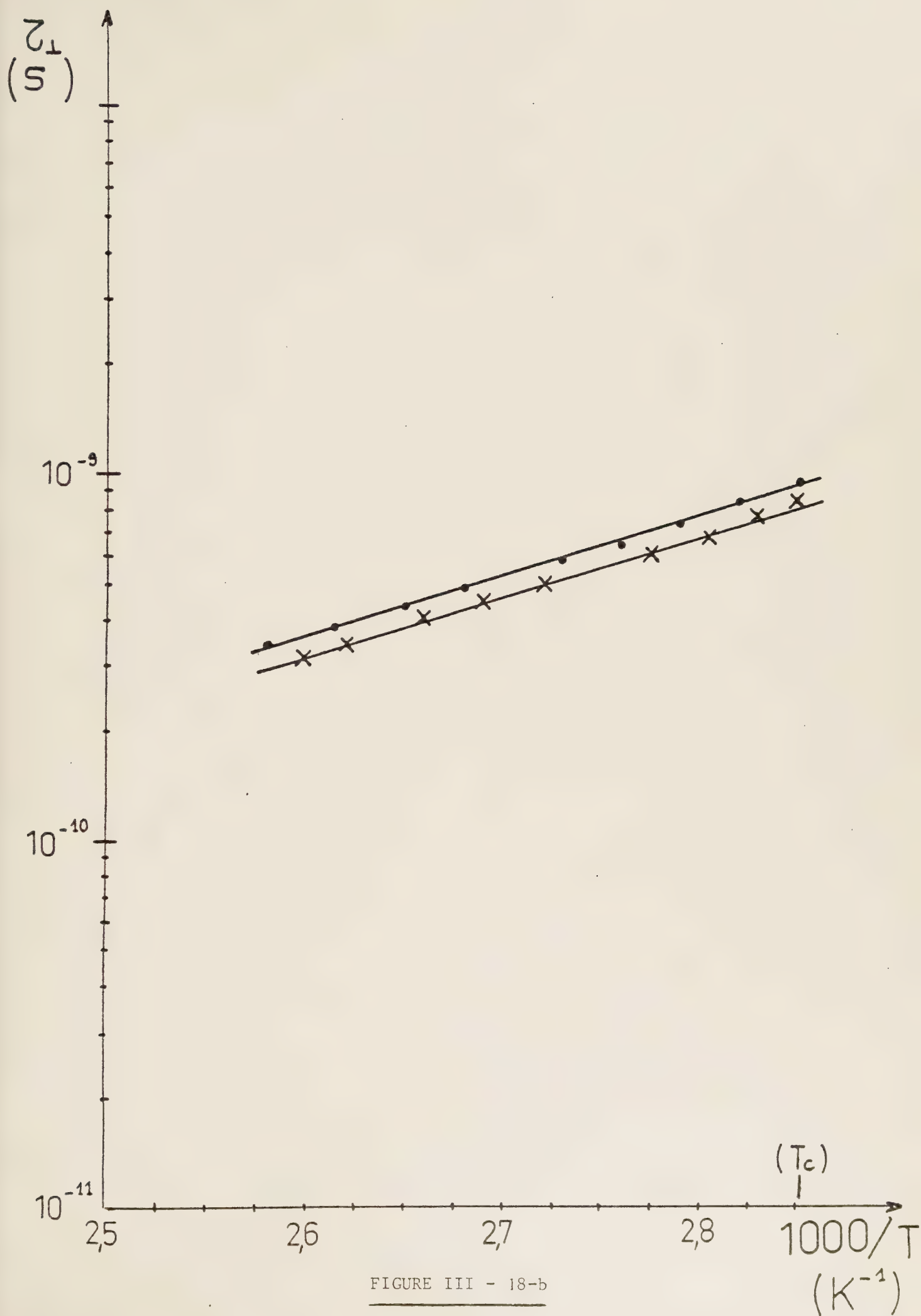


FIGURE III - 18-b

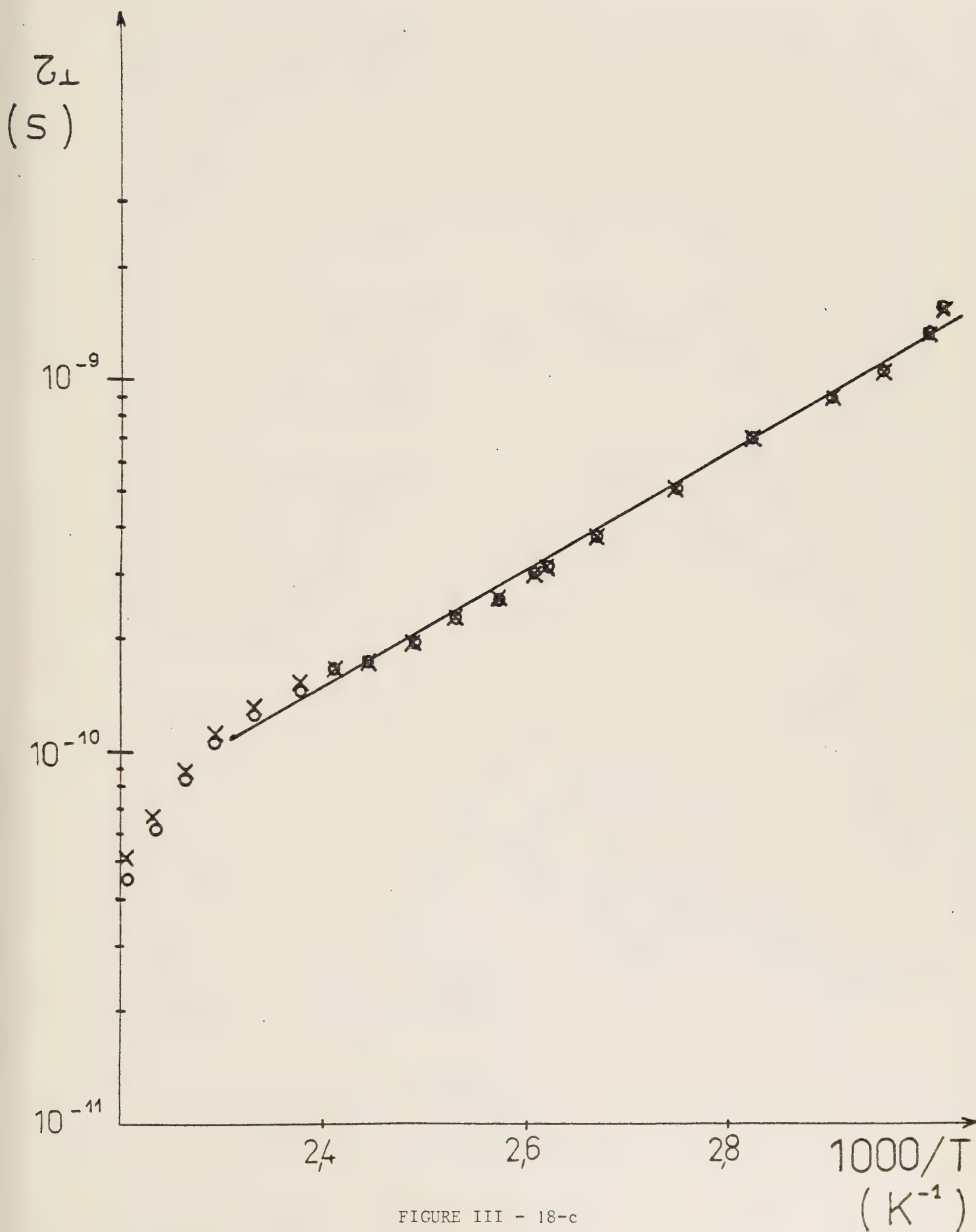


FIGURE III - 18-c

forme très anisotrope , ont une orientation microscopique locale. La sonde est donc dissoute dans un voisinage à structure microscopique anisotrope bien que la distribution de ces structures locales soit macroscopiquement isotrope. Cette orientation locale des molécules de soluté par suite des potentiels d'orientation soluté-solvant empêche la libre rotation du grand axe moléculaire du radical; ceci se traduit dans la théorie exposée par KIVELSON par une valeur importante de $\kappa_{\perp}/\kappa_{\parallel} = 7,5$ dans le cas du M.B.B.A. et de 12 pour l'E.B.B.A.

Dans de tels solvants la libre rotation du grand axe moléculaire est empêchée ; mais par contre la rotation par rapport à cet axe n'est pas très différente de ce qu'elle est, par exemple, dans le butanol lorsque les viscosités sont comparables.

Les résultats obtenus pour l'octyl-benzyl et le diéthyl-benzyl montrent que leur structure microscopique est tout à fait comparable à celle des cristaux liquides dans leur phase isotrope. Cependant, les constantes que l'on pourrait associer aux déformations fondamentales, dans une théorie du "continuum", seraient trop faibles dans de tels milieux pour assurer l'existence d'une structure ordonnée à l'échelle macroscopique.

Dans les phases isotropes des cristaux liquides, lorsque les températures ne sont pas trop élevées $\tau_{\perp}/\tau_{\parallel}$ reste constant quelle que soit la longueur de la chaîne aliphatique du radical. Par contre les courbes donnant $\tau_{\perp}$ en fonction de T^{-1} montrent que ce temps de corrélation augmente avec la longueur de la chaîne (Figures III-18a et III-18b). $\tau_{\perp}$ peut s'écrire $\tau = \tau_{10} e^{-\frac{E}{kT}}$; la valeur de l'énergie d'activation de la réorientation moléculaire est voisine de - 8,5 kcal/mole aussi bien dans les phases isotropes du M.B.B.A. que de l'E.B.B.A. Cette valeur, proche de la valeur trouvée pour l'activation liée aux paramètres de viscosité. [21], montre qu'aux températures considérées la dépendance en température de la réorientation moléculaire est totalement commandée par les phénomènes de viscosité.

Pour la sonde de type III (n=6) une étude à haute température dans la phase isotrope du M.B.B.A. souligne (Figure III-17a) que les valeurs expérimentales déterminées pour C en fonction de B s'écartent de la courbe

.../...

théorique calculée à partir de $\tau_{\perp}/\tau_{\parallel} = 17$. A haute température les valeurs calculées pour $\tau_{\perp}$ à partir de B et de C (Figure III-18c) ne diffèrent pas notablement l'une de l'autre mais elles s'éloignent cependant de la variation linéaire obtenue en coordonnées semi-logarithmiques aux températures plus basses.

Puisque les valeurs des temps de réorientation $\tau_{\perp}$ tirées des termes B et C concordent pratiquement, les résultats expérimentaux s'interprètent en supposant qu'à haute température l'agitation thermique tend à faire disparaître l'ordre microscopique du solvant et moyenne partiellement les effets de l'orientation locale du solvant sur les radicaux.

Remarque : A haute température les élargissements sélectifs des raies correspondants aux termes de relaxation B et C, sont très faibles et la précision des résultats expérimentaux est limitée par les erreurs associées à l'analyse des spectres de R.P.E. Une analyse soignée des spectres expérimentaux ne nous permet pas de déterminer B et C avec une erreur inférieure à $\pm 5\%$.

B - ETUDE DE L'ORIENTATION MOLECULAIRE DE RADICAUX NITROXYDES DISSOUS EN MILIEU MACROSCOPIQUEMENT ANISOTROPE

a) GENERALITES

Bien que dans les milieux que nous avons définis comme macroscopiquement isotropes il puisse exister des structures locales, qui présentent à l'échelle microscopique des propriétés orientationnelles, ces milieux sont toujours isotropes à l'échelle expérimentale. En particulier on ne peut pas définir d'orientation privilégiée par rapport à la direction du champ magnétique appliqué. Dans le cas d'un cristal liquide en phase nématique, orienté par un champ magnétique, l'échantillon possède un ordre orientationnel macroscopique par rapport à la direction de ce champ magnétique.

.../...

Dans ce paragraphe, ce sont les propriétés d'orientation des mésophases du M.B.B.A. ($T_{NS} \neq 293$ K; $T_c = 315$ K) et de l'E.B.B.A. ($T_{NS} \neq 308$ K $T_c = 352$ K) qui seront étudiées de façon indirecte puisque l'analyse des spectres de R.P.E. nous permet de caractériser seulement les paramètres des mouvements moléculaires de la sonde dissoute. Cependant si cette sonde s'oriente convenablement dans la mésophase et si elle ne perturbe pas trop cette dernière ses mouvements moléculaires donnent une "bonne image" de ceux de la mésophase et permettent d'étudier les interactions orientationnelles soluté-solvant.

Pour que la perturbation apportée par la sonde au milieu soit négligeable il faut travailler sur des solutions très diluées (nos expériences sont faites à des concentrations très faibles, de l'ordre de M/2000) et avec des radicaux dont la forme géométrique soit voisine de celle des molécules constituant la mésophase. Les expériences décrites dans ce chapitre sont réalisées à l'aide des radicaux de type II et de type III qui possèdent tous les deux des formes géométriques anisotropes voisines de celles des molécules des mésophases considérées et qui s'insèrent dans la mésophase sans créer un désordre local important.

b) ETUDE DE L'ANISOTROPIE DU MILIEU DANS LEQUEL SONT DISSOUTES LES SONDÉS

Si l'on veut étudier l'aptitude d'une sonde radicalaire à s'orienter dans un cristal liquide, il faut connaître l'orientation des molécules du substrat dans lequel elle sera dissoute. L'analyse des spectres de R.M.N. étant développée dans la quatrième partie de ce mémoire, nous rappellerons seulement ici qu'il est possible de montrer que le paramètre d'ordre lié au grand axe moléculaire des molécules du cristal liquide, peut être déterminé à partir des spectres de R.M.N. et qu'il s'exprime : $\overline{P_2^N} = S = 0,182 \delta B$; δB étant la séparation dipolaire, mesurée en Gauss, des protons benzéniques.

Pour l'E.B.B.A. et le M.B.B.A. les valeurs que nous avons déterminées pour le paramètre d'ordre S sont reportées sur la figure III-19. Pour la mésophase du M.B.B.A. où le paramètre S a été mesuré par d'autres auteurs les

.../...

FIGURE III - 19

Comparaison des paramètres d'ordre expérimentaux et théoriques
pour les mésophases du M.B.B.A. et de l'E.B.B.A.

- ✕ : Points expérimentaux, pour l'E.B.B.A., déterminés par R.M.N.
- : Points expérimentaux, pour le M.B.B.A., déterminés par R.M.N.
- △ : Points expérimentaux, pour le M.B.B.A., déterminés par R.M.N.
par LEE Y.S. ; MSU Y.Y. ; DOLPHIN D.H., ASC Symposium on
ordered fluids and Liquids Crystals, Chicago (1973)
- ▲ : Points expérimentaux, pour le M.B.B.A. + radical I (M/2000),
déterminés par R.M.N.

Variations théoriques des paramètres d'ordre en fonction
de la température avec :

— et - - - un potentiel d'orientation de la forme :

$$U_N = \overline{u}_{2NN} (\overline{P}_{2N}^2 P_{2N} + \lambda_N \overline{P}_{4N}^2 P_{4N})$$

..... un potentiel d'orientation du type de MAIER et SAUPE

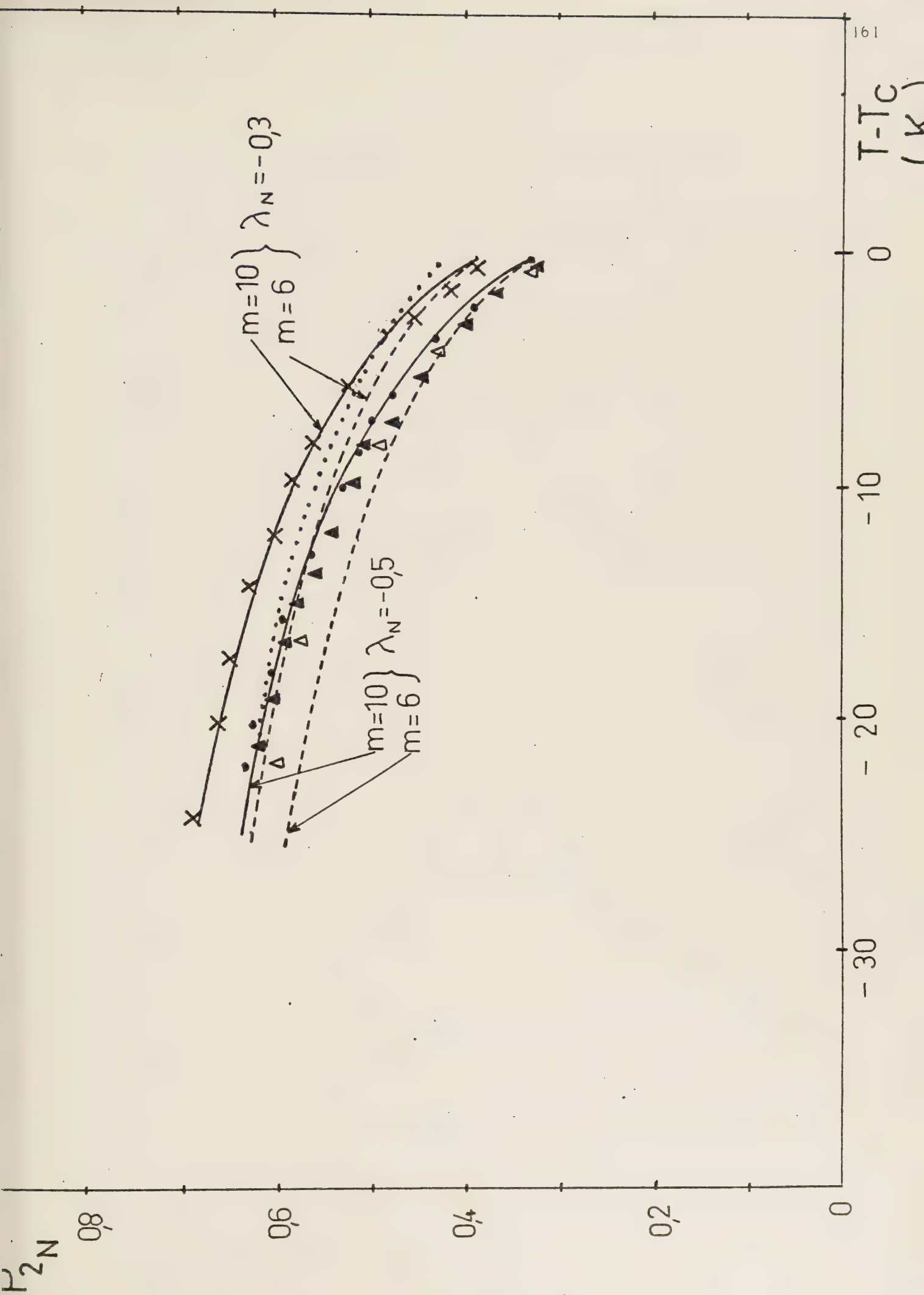


FIGURE III - 19

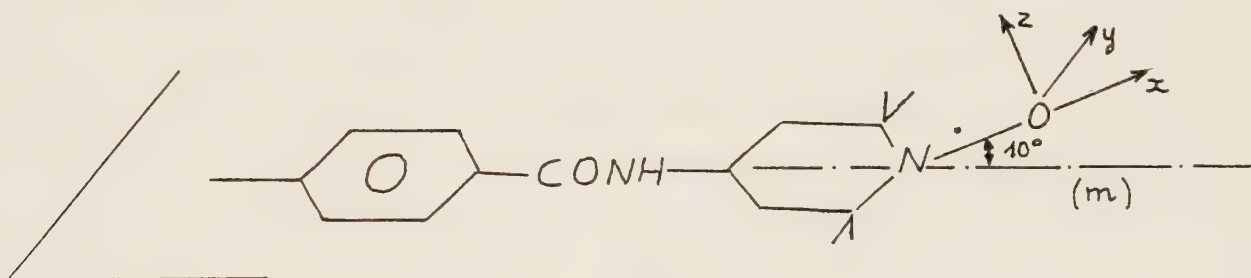
résultats que nous avons obtenus sont en bon accord avec les leurs.

c) ETUDE DES PARAMETRES D'ORDRE DES SONDES DE TYPE II ET III DISSOUTES EN PHASE NEMATIQUE

Les sondes de type II et III sont des molécules de forme cylindrique allongée voisine de celles des molécules constituant la mésophase et qui doivent être susceptibles de bien s'orienter dans celle-ci en ne lui apportant que très peu de perturbations locales.

Les paramètres d'ordre des axes principaux x,y,z du tenseur d'interactions magnétiques du noyau d'azote par rapport à la direction du champ magnétique appliqué peuvent être déduits (voir formules III-5) des caractéristiques expérimentales du spectre de structure hyperfine du radical dissous en phases nématique et isotrope.

Pour les radicaux de type III la direction de la liaison N'—O qui est confondue avec l'axe x des tenseurs d'interactions magnétiques du noyau d'azote fait un angle d'environ 10° [25] avec l'axe moléculaire (m) que l'on définit comme l'axe de la partie centrale de la molécule.

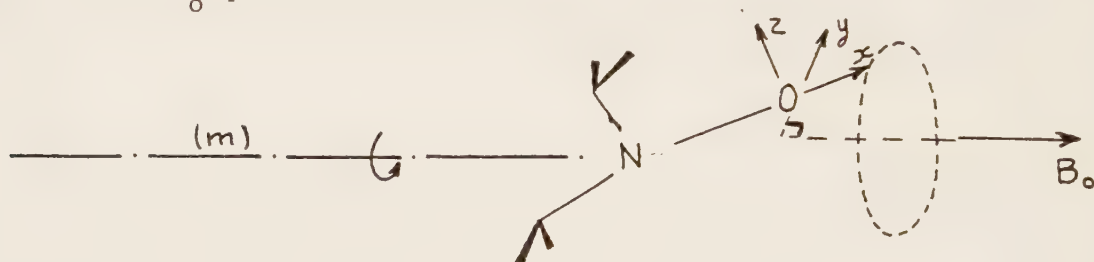


Le paramètre d'ordre correspondant au grand axe moléculaire sera, par rapport à celui correspondant à la direction N'—O :

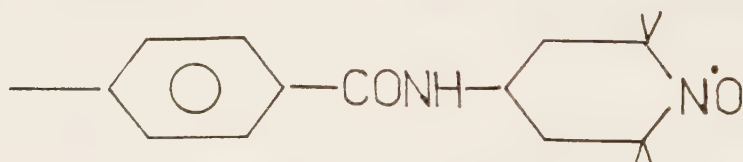
$$\overline{P_{2s}} = S_m \# \frac{S_1}{D_{00}^2 (\beta = 10^\circ)}$$

.../...

Les valeurs expérimentales de S_1 , S_2 et S_3 (Figures III-20) pour les radicaux de type III dissous dans les phases nématiques du M.B.B.A. et de l'E.B.B.A., ainsi que les résultats obtenus dans d'autres cristaux liquides pour la sonde en $n = 8$ par FERRUTI et Col. [25], montrent que ces sondes peuvent approximativement être considérées comme ayant une orientation à symétrie cylindrique dans les mésophases. Les écarts par rapport à cette symétrie, pour les directions principales des interactions magnétiques, sont caractérisés par les différences obtenues pour S_2 et S_3 . Ces deux paramètres d'ordre sont négatifs, donc l'orientation moyenne des axes correspondants tend à être perpendiculaire à la direction du champ magnétique statique appliqué. D'autre part le fait que $|S_2| > |S_3|$ s'interprète [25] en supposant que la réorientation moléculaire, par rapport à l'axe moléculaire, s'effectue suivant un processus où la position moyenne de l'axe y reste plus perpendiculaire à B_0 que celle de l'axe z .



Pour les quatre sondes considérées ($n=2,4,6$ et 8) le paramètre d'ordre associé à l'axe moléculaire : $\overline{P}_{2S}$ (Figure III-21), qui aux erreurs expérimentales près est sensiblement le même pour les quatre sondes, traduit leur bonne orientation dans les mésophases utilisées. Par exemple, pour la sonde en $n = 8$ dissoute dans l'E.B.B.A. lorsque $T - T_c = -25^\circ\text{C}$, $\overline{P}_{2S}$ est proche de 0,6 alors que le paramètre d'ordre du cristal liquide lui-même $\overline{P}_{2N}$ est voisin de 0,7. Puisque pour les différents types de chaînes aliphatiques considérées ($n=2,4,6$ et 8) les paramètres d'ordre ne dépendent pratiquement pas de la longueur de la chaîne, c'est essentiellement la partie centrale de la molécule



qui détermine son orientation dans la mésophase. La flexibilité partielle de l'extrémité des molécules à chaînes les plus longues et la direction moyenne que les chaînes occupent par rapport à la partie centrale de la sonde ne permettent pas d'aug-

FIGURES III - 20

Paramètres d'ordre des directions du tenseur d'interactions
magnétiques de l'azote pour les sondes de type III dissoutes
dans les phases nématiques .

a) M.B.B.A.

$$\begin{array}{ll}
 S_1 & \begin{array}{l} \times : n^{(*)} = 8 \\ \Delta : n = 2 \end{array} \\
 & - S_3 \quad \begin{array}{l} * : n = 8 \\ \blacktriangle : n = 2 \end{array}
 \end{array}$$

b) E.B.B.A.

$$\begin{array}{ll}
 S_1 & \begin{array}{l} \times : n^{(*)} = 8 \\ \Delta : n = 2 \end{array} \\
 & - S_3 \quad \begin{array}{l} * : n = 8 \\ \blacktriangle : n = 2 \end{array}
 \end{array}$$

(*) voir figure III - 4

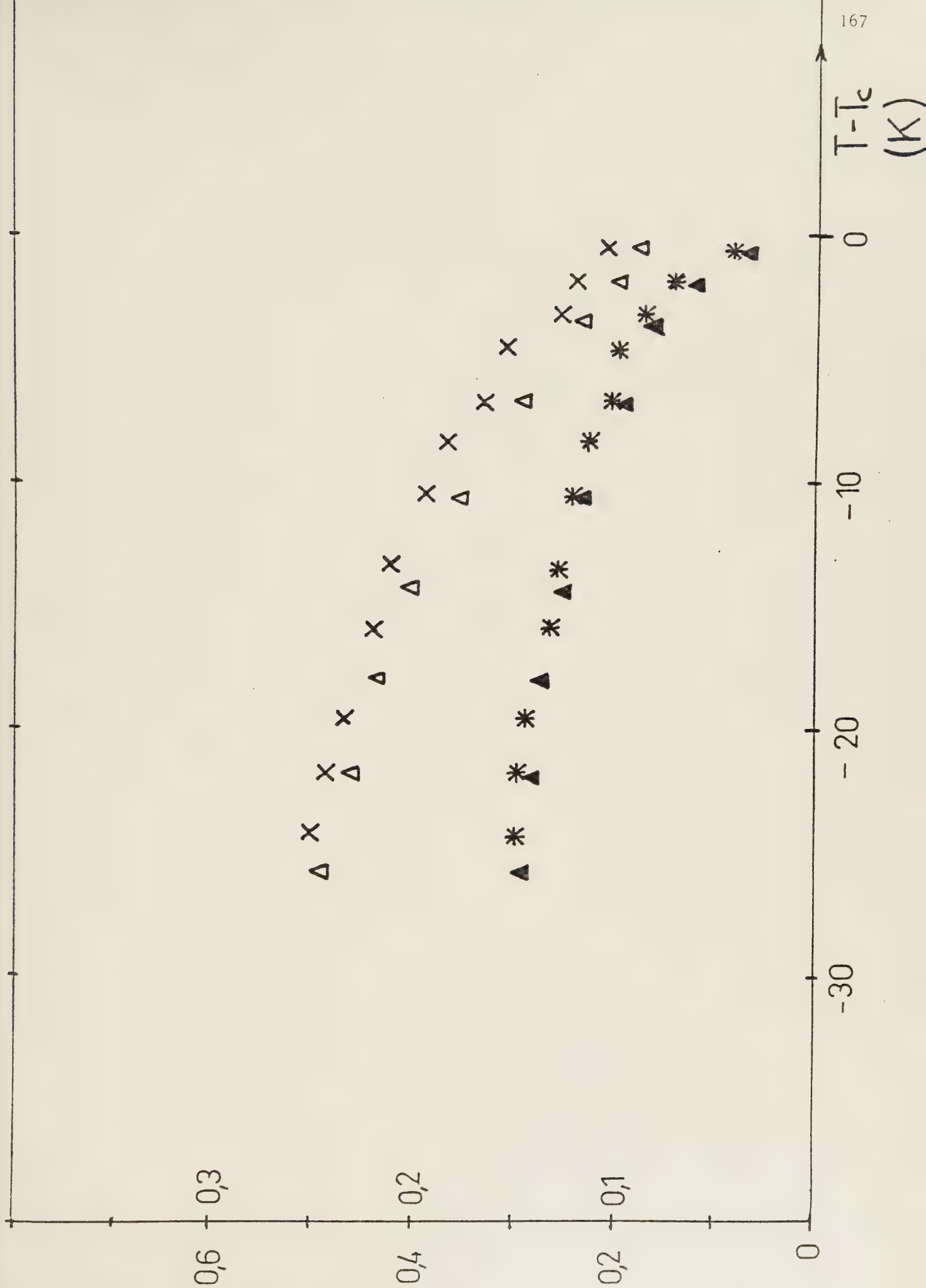


FIGURE III - 20-a

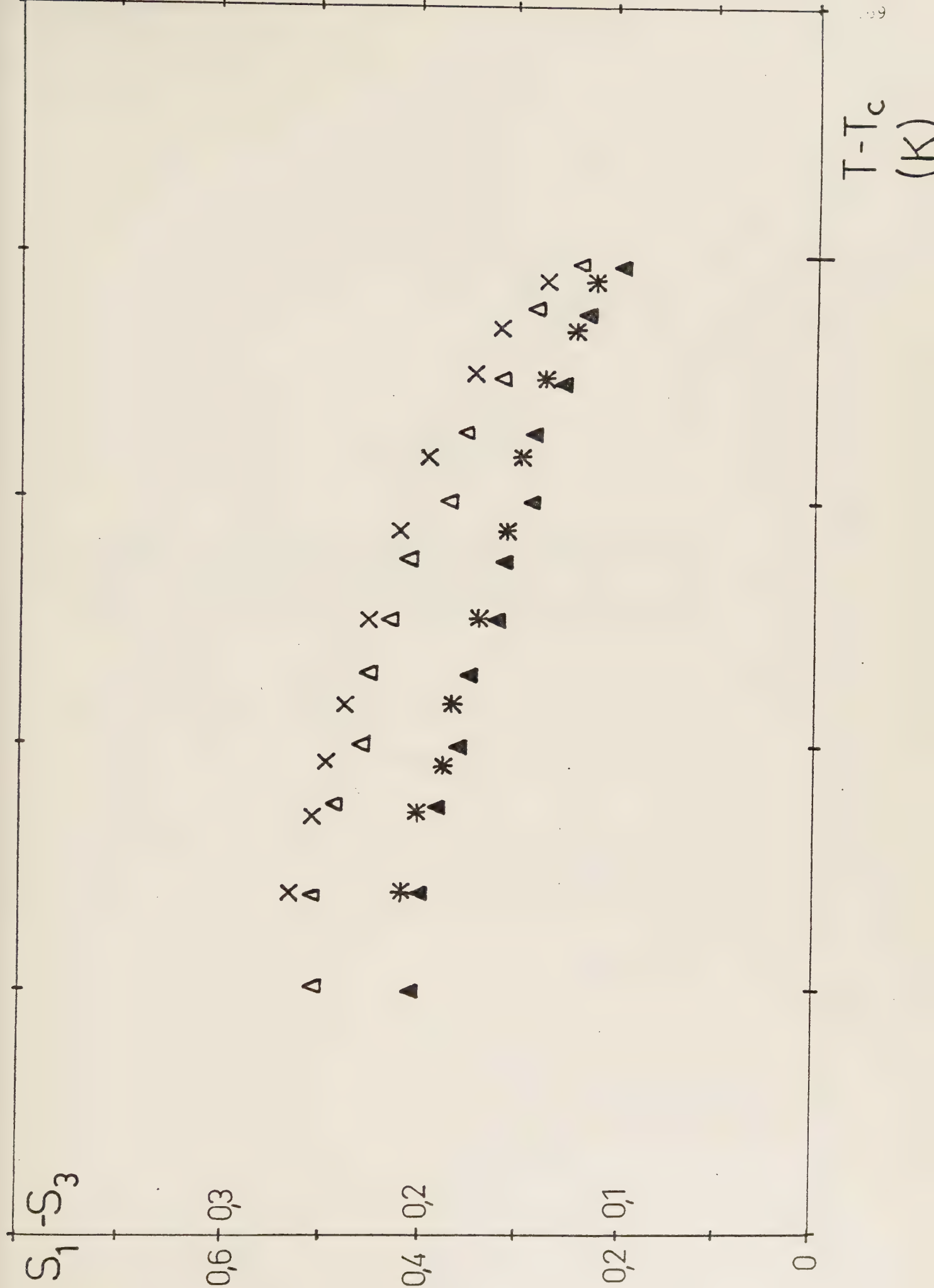


FIGURE III - 20-b

FIGURE III - 21

Comparaison des paramètres d'ordre expérimentaux et théoriques pour la direction du grand axe moléculaire des sondes de type III dissoutes dans les mésophases du M.B.B.A. et de l'E.B.B.A.

● : Sonde avec $n^{(*)} = 8$ dissoute dans le M.B.B.A.

× : Sonde avec $n = 8$ dissoute dans l' E.B.B.A.

et - - - variations théoriques des paramètres d'ordre, en fonction de la température, avec un potentiel d'orientation de la forme : $U_S = \overline{u_{2NS}} (\overline{P_{2N}} P_{2S} + \lambda_S \overline{P_{4N}} P_{4S})$

(*) voir figure III - 4

P_{2s}

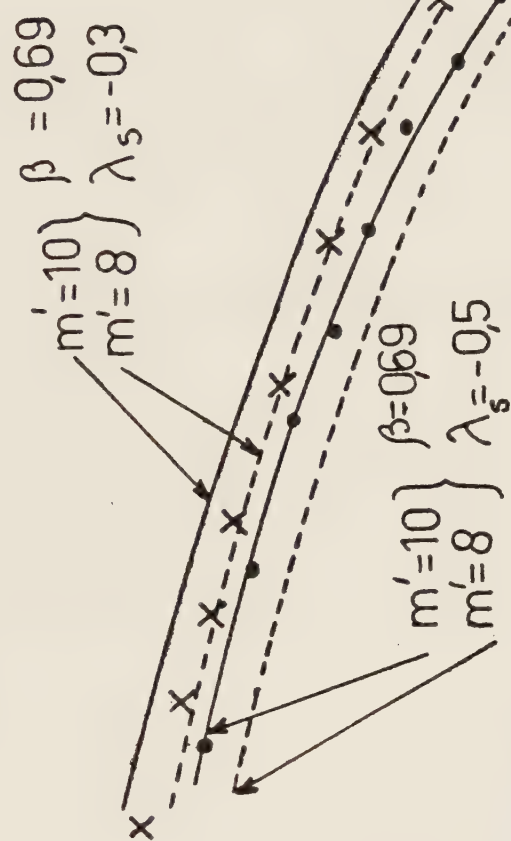


FIGURE III - 21

$T - T_c$
(K)

menter de façon appréciable leur orientation dans la mésophase. Le rôle prépondérant de cette partie centrale, en particulier celui du groupement qui lie les deux cycles, est confirmé par les résultats obtenus pour le radical 2-4-dinitrophényl hydrazone du 2-2-6-6 tétraméthyl 4-pipéridone nitroxyde (nitroxyde de type II) de forme géométrique proche de celle des radicaux de type III mais de groupement central différent : pour ces radicaux de type II l'orientation dans la phase nématique du M.B.B.A. est bien moins satisfaisante (Figure III-22) que pour les radicaux de type III. Pour les radicaux de type I, de forme géométrique sensiblement sphérique, l'orientation dans les mésophases n'est, comme il était possible de le prévoir, pas assez importante pour que les mouvements moléculaires de la sonde dissoute puissent être comparés à ceux des molécules de la mésophase.

d) DISCUSSION DES PARAMETRES D'ORDRE OBTENUS POUR LES RADICAUX NITROXYDES DE TYPE III

Afin d'analyser la capacité d'orientation d'une impureté, en l'occurrence la sonde radicalaire, dans une mésophase les résultats expérimentaux relatifs aux valeurs des paramètres d'ordre $\overline{P}_{2S}$ du grand axe moléculaire des sondes radicalaires et des paramètres d'ordre $\overline{P}_{2N}$ des molécules de la mésophase elle-même sont ici interprétés à l'aide de la théorie du champ moléculaire.

Dans la phase nématique, comme celà a été montré dans la première partie de ce mémoire, le potentiel anisotrope auquel est soumis une molécule du cristal liquide de la part de son environnement est de la forme [40] :

$$U_N(\beta_N) = \sum_L \overline{u_{LNN}} \overline{P_{LN}} P_{LN} (\cos \beta_N)$$

β_N est l'angle entre le grand axe moléculaire et le directeur ; N caractérise ce qui est relatif au cristal liquide.

Pour un tel pseudo-potentiel d'orientation, il existe une transition de phase du premier ordre qui correspond à une destruction des propriétés anisotropes.

FIGURE III - 22

Paramètres d'ordre des directions du tenseur d'interactions
magnétiques de l'azote pour les sondes de type II dissoutes
dans la phase nématique du M.B.B.A.

$\times : S_1$

$* : - S_3$

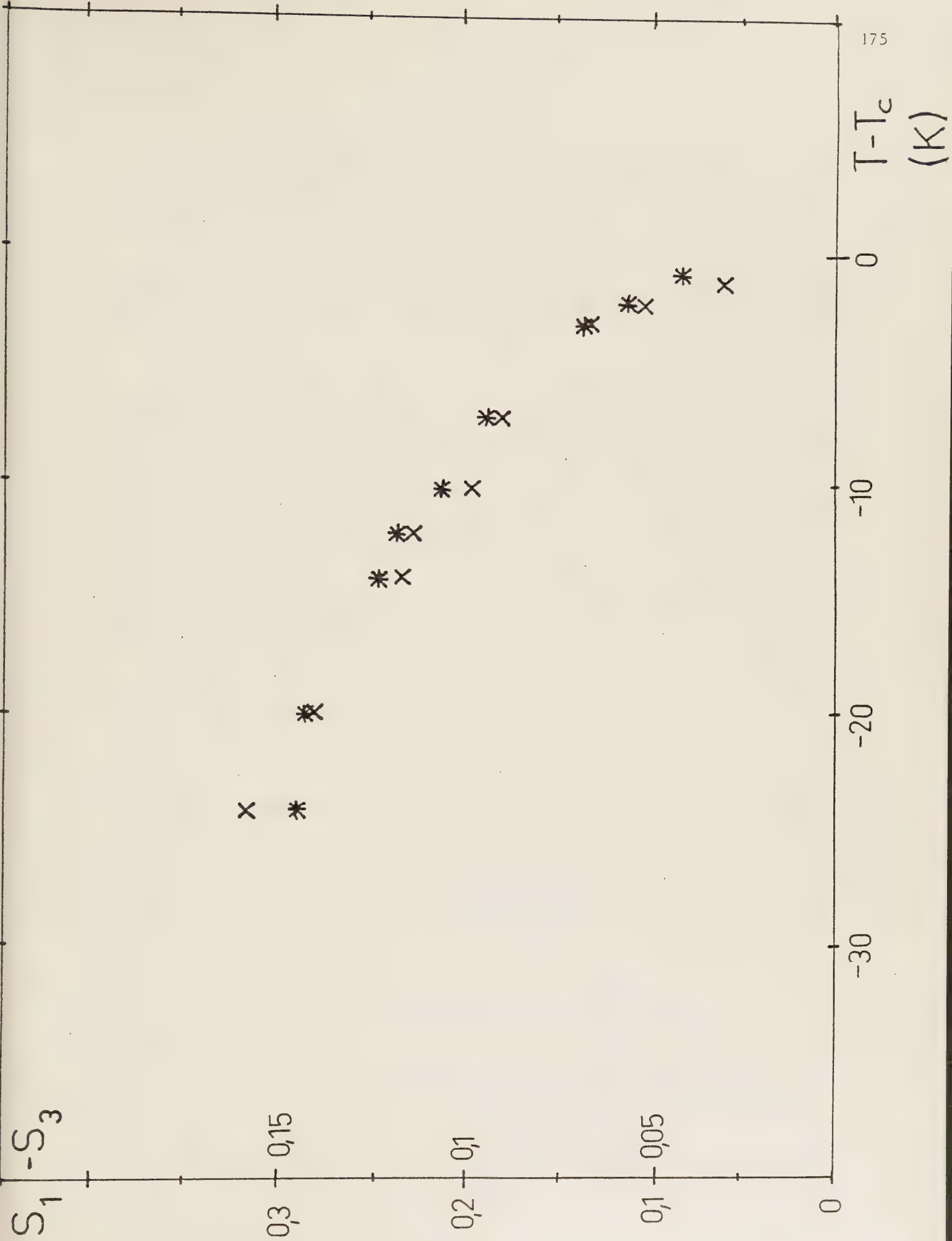


FIGURE III - 22

Ce potentiel permet (Formule I-10) de calculer n'importe quelle fonction orientationnelle et en particulier le paramètre S caractérisant l'ordre dans la mésophase :

$$(III-27) \quad S = \overline{P_{2N}(\cos \beta_N)} = \frac{\int P_2(\cos \beta_N) e^{\left[\frac{-U_N(\beta_N)}{kT} \right]} d(\cos \beta_N)}{\int e^{\left[\frac{-U_N(\beta_N)}{kT} \right]} d(\cos \beta_N)}$$

Si la molécule sonde est de forme géométrique anisotrope elle est orientée par le champ moléculaire produit par les molécules de son environnement. En R.P.E. puisque la concentration radicalaire est faible le champ moléculaire est entièrement produit par les molécules de la mésophase et il possède une symétrie cylindrique par rapport au directeur, qui est confondu avec la direction du champ magnétique appliqué pour une mésophase nématique dans un champ de 3400 Gs. Si l'on admet que la sonde radicalaire possède elle aussi une symétrie cylindrique le pseudo-potentiel auquel elle est soumise prend la forme :

$$(III-28) \quad U_S(\beta_S) = \sum_L \overline{u_{LNS}} \overline{P_{LN}} P_{LS}(\cos \beta_S)$$

Dans cette expression l'indice S caractérise ce qui est relatif à la sonde.

Dans l'expression du pseudo-potentiel si l'on se limite aux deux premiers termes [40] les potentiels agissant sur les molécules de la mésophase et sur les sondes radicalaires deviennent :

$$(III-29) \quad \begin{aligned} U_N(\beta_N) &= \overline{u_{2NN}} (\overline{P_{2N}} P_{2N} + \lambda_N \overline{P_{4N}} P_{4N}) \\ U_S(\beta_S) &= \overline{u_{2NS}} (\overline{P_{2N}} P_{2S} + \lambda_S \overline{P_{4N}} P_{4S}) \end{aligned}$$

$$\lambda_N = \frac{\overline{u_{4NN}}}{\overline{u_{2NN}}} \quad ; \quad \lambda_S = \frac{\overline{u_{4NS}}}{\overline{u_{2NS}}}$$

.../...

Dans les expressions III-29 les coefficients d'interactions moléculaires $\overline{u}_{2NN}$ et $\overline{u}_{4NN}$ d'une part et $\overline{u}_{2NS}$ et $\overline{u}_{4NS}$ d'autre part sont supposés posséder la même dépendance volumique $\overline{u}_{LNN} = \overline{u}_{LNN}^{(o)} V^{-m}$ et $\overline{u}_{LNS} = \overline{u}_{LNS}^{(o)} V^{-m}$.

L'introduction des formes précédentes du potentiel U_N dans l'expression du paramètre d'ordre (III-27) permet de calculer numériquement à l'aide d'un ordinateur (Voir annexe VI) la dépendance en température du paramètre d'ordre du cristal liquide.

La comparaison des courbes calculées et des résultats expérimentaux (Figure III-19) montre que la dépendance expérimentale en température des paramètres d'ordre, mesurés par R.M.N., pour l'E.B.B.A. et le M.B.B.A. est compatible avec le choix d'un pseudo-potentiel de la forme : $U_N = \overline{u}_{2NN} \times (\overline{P}_{2N} P_{2N} + \lambda_N \overline{P}_{4N} P_{4N})$ en prenant respectivement pour chacune des mésophases $\lambda_N = -0,3$; $m = 10$ et $\lambda_N = -0,5$; $m = 10$; aux transitions de phases les termes $\overline{u}_{2NN}/kT_c = \alpha_c$ sont respectivement égaux à $-4,63$ et $-4,65$. Un tel potentiel et la dépendance volumique déterminée précédemment s'éloignent de la théorie de MAIER et SAUPE [16] dans laquelle les interactions intermoléculaires sont déterminées par des forces purement de dispersion ($L=2$ et $m=2$).

De la même façon les valeurs déterminées pour $\overline{P}_{2N}$ et $\overline{P}_{4N}$, compatibles avec les résultats expérimentaux, reportées dans l'expression de U_S (voir formules III-29) permettent de calculer les paramètres d'ordre du grand axe moléculaire des sondes de type III dissoutes dans les phases nématiques de l'E.B.B.A. et du M.B.B.A. Les résultats calculés et expérimentaux coïncident (Figure III-21) dans le cas de la sonde de type III ($n=8$) dissoute dans l'E.B.B.A. si $\lambda_S = -0,3$; $m' = 8$ et $\beta = 0,685$.

β est défini par : $\beta\alpha = \overline{u}_{2NS}/kT$ (avec $\alpha = \overline{u}_{2NN}/kT$) et est ajusté à l'aide de la valeur du paramètre d'ordre de la sonde radicalaire à la température de transition. Pour les sondes de type III dissoutes dans le M.B.B.A. on trouve $\lambda_S = -0,5$, $m' = 10$ et $\beta = 0,685$.

Les valeurs élevées déterminées pour m et m' indiquent une forte dépendance des paramètres d'ordre en fonction de la densité.

.../...

Les divers résultats obtenus, résumés dans le tableau III-6 montrent qu'avec les approximations effectuées, un pseudo-potentiel du type de celui donné par HUMPHRIES et Col. [40] permet de décrire correctement l'orientation des sondes de type III dans des mésophases nématiques. Ils confirment que de telles sondes, malgré les mouvements intra-moléculaires existants, peuvent donner une image assez rigoureuse de l'orientation moléculaire de la mésophase.

C - ETUDE DE LA RELAXATION ELECTRONIQUE DE RADICAUX NITROXYDES DISSOUS EN MILIEUX MACROSCOPIQUEMENT ANISOTROPE (PHASE NEMATIQUE)

a) GENERALITES

L'étude du paramètre d'ordre permet de déterminer l'orientation macroscopique d'une sonde radicalaire dissoute dans une mésophase nématique. A partir de ces résultats il est possible de tester la validité des formes de pseudo-potentiels choisies pour représenter les propriétés orientationnelles de la mésophase. Ce type d'expérience permet seulement d'obtenir les paramètres $\overline{P}_{2S}$, tandis que la relaxation électronique anisotrope (voir formules III-18 et III-21) dépend aussi des paramètres d'ordre de rangs supérieurs en particulier $\overline{P}_{4S}$. De plus les résultats décrits précédemment ne concernent que l'effet statique des fluctuations d'orientation de la sonde radicalaire par rapport à la direction du champ magnétique appliqué. Dans la plus grande partie de la gamme de températures étudiée, les spectres de R.P.E. sont caractéristiques de mouvements de réorientation moléculaire rapide ; l'étude des largeurs de raies, donc de la relaxation électronique, permet alors d'accéder à la valeur des temps de corrélation du mouvement.

Comme dans un liquide classique, le mécanisme principal de la relaxation électronique provient, dans un cristal liquide, de la modulation par le mouvement des parties anisotropes des interactions magnétiques. Dans une mésophase les largeurs de raies de R.P.E. dépendent de la valeur des temps de corrélation du mouvement de réorientation par rapport au directeur

TABLEAU III - 6

Paramètres d'interactions moléculaires pour des potentiels
d'orientation du type d'HUMPRIES et Col. [40] :

$$U_N = \overline{u_{2NN}} \left(\overline{P}_{2N} P_{2N} + \lambda_N \overline{P}_{4N} P_{4N} \right)$$

$$U_S = \overline{u_{2NS}} \left(\overline{P}_{2N} P_{2S} + \lambda_S \overline{P}_{4N} P_{4S} \right)$$

SOLVANT (nématique)	SOLUTE	λ_N	m	α_C	λ_S	m'	β
E.B.B.A.	————	- 0,3	10	- 4,63	————	————	————
M.B.B.A.	————	- 0,5	10	- 4,65	————	————	————
E.B.B.A.	$C_8H_{17} \text{ -- } \dot{N}O$				- 0,3	8	0,685
M.B.B.A.	"				- 0,5	10	0,685

TABLEAU III - 6

mais aussi du caractère anisotrope de l'ensemble de l'échantillon.

Nous négligerons les sources de relaxation provenant des fluctuations collectives des directeurs [42] qui, si elles contribuent de façon essentielle à la relaxation des spins nucléaires [43], n'ont pratiquement pas d'effet sur la relaxation des spins électroniques [9].

Dans les expressions théoriques des largeurs de raies, les densités spectrales du mouvement peuvent être calculées à partir de la théorie de la diffusion ou à partir de l'approximation des "collisions fortes". La première théorie nécessite dans ces mésophases, l'emploi de méthodes de calculs numériques longues et complexes, tandis que la seconde est beaucoup plus accessible mathématiquement. Pour cette raison, après avoir comparé les expressions théoriques des largeurs de raies de R.P.E. déduites des deux théories, dans le cas où la sonde radicalaire est soumise à un pseudo-potentiel d'orientation de forme simple, les résultats expérimentaux seront essentiellement interprétés dans le cadre de mouvements moléculaires obéissants à la théorie des "collisions fortes" en présence de divers types de potentiels d'orientation moléculaire.

b) ANALYSE THEORIQUE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES DES SONDES DE TYPE III DISSOUTES DANS LES PHASES NEMATQUES DE L'E.B.B.A. ET DU M.B.B.A.; CALCUL DES ELARGISSEMENTS DE RAIES

Dans les phases nématiques du M.B.B.A. et de l'E.B.B.A. les mouvements moléculaires sont suffisamment lents pour que dans l'expression III-9 des paramètres de largeur de raies, les termes non séculaires soient négligeables. D'autre part, pour l'essentiel des gammes de températures utilisées expérimentalement les densités spectrales pseudo-séculaires $j_{\ell m}(\omega \pm)$ peuvent être assimilées à des densités spectrales séculaires $j_{\ell m}(0)$.

Analyse des paramètres de largeur de raie en phase nématique à partir de la théorie de la diffusion

Les expressions de B et C dépendent de l'anisotropie de diffusion

.../...

$(D_{//}/D_{\perp})$; pour calculer la variation des paramètres de largeur de raies en fonction du paramètre d'ordre de la sonde dissoute $\overline{P}_{2S}$ nous avons conservé la valeur de l'anisotropie de réorientation de la phase isotrope. C'est la concordance éventuelle entre les valeurs calculées et expérimentales de B et C qui permettra de juger de la validité de cette hypothèse. La variation en fonction de $\overline{P}_{2S}$, des densités spectrales du mouvement (formule III-18) a été calculée (Figure III-23) dans le cas des anisotropies de diffusion observées pour les sondes de type III en phase isotrope ($D_{//}/D_{\perp} = 17$ et 27 respectivement dans le M.B.B.A. et l'E.B.B.A.) en présence d'un potentiel d'orientation de la sonde radicalaire de forme simple $U_S = \lambda^2 \cos^2 \beta_S$.

A partir des valeurs des densités spectrales il est facile de calculer les paramètres de largeur de raie (Figure III-24) qui s'expriment à partir de la formule III-9, lorsque les interactions magnétiques sont écrites dans le système d'axes principal du tenseur de diffusion, par les expressions :

$$\begin{aligned} B &= B_0 b \Delta g \left[4 j_{00}(0) + 4 j_{02}(0) \right] \\ C &= \frac{b^2}{8} \left[8 j_{00}(0) + 24 j_{02}(0) - 3 j_{10}(0) - 9 j_{12}(0) \right] \end{aligned}$$

(III-30)

Analyse des paramètres de largeur de raies en phase nématique à partir de la théorie des "collisions fortes"

Les différentes densités spectrales (formule III-21) intervenant dans le calcul des paramètres de largeur de raie des radicaux considérés s'écrivent :

$$\begin{aligned} j_{00}(\omega) &= \left[\frac{1}{5} + \frac{2}{7} \overline{P}_{2S} + \frac{18}{35} \overline{P}_{4S} - \overline{P}_{2S}^2 \right] \frac{\tau_{20}}{1 + \omega^2 \tau_{20}^2} \\ j_{02}(\omega) &= \left[\frac{1}{5} - \frac{2}{7} \overline{P}_{2S} + \frac{3}{35} \overline{P}_{4S} \right] \frac{\tau_{22}}{1 + \omega^2 \tau_{22}^2} \\ j_{10}(\omega) &= \left[\frac{1}{5} + \frac{1}{7} \overline{P}_{2S} - \frac{12}{35} \overline{P}_{4S} \right] \frac{\tau_{20}}{1 + \omega^2 \tau_{20}^2} \\ j_{12}(\omega) &= \left[\frac{1}{5} - \frac{1}{7} \overline{P}_{2S} - \frac{2}{35} \overline{P}_{4S} \right] \frac{\tau_{22}}{1 + \omega^2 \tau_{22}^2} \end{aligned}$$

.../...

(III-31)

FIGURE III - 23

Variations théoriques des densités spectrales, non séculaires,
du mouvement : $j_{\ell m}(0)$ en fonction du paramètre d'ordre de
la sonde radicalaire $\overline{P}_{2S}$.

La réorientation moléculaire suit un processus de diffusion classique ; le potentiel d'orientation moléculaire est de la forme : $U_S = \lambda^2 \cos^2 \beta_S$.

L'anisotropie de réorientation étant :

$$\text{———} : D_{//} / D_{\perp} = 17 \quad ; \quad \text{-----} : D_{//} / D_{\perp} = 27$$

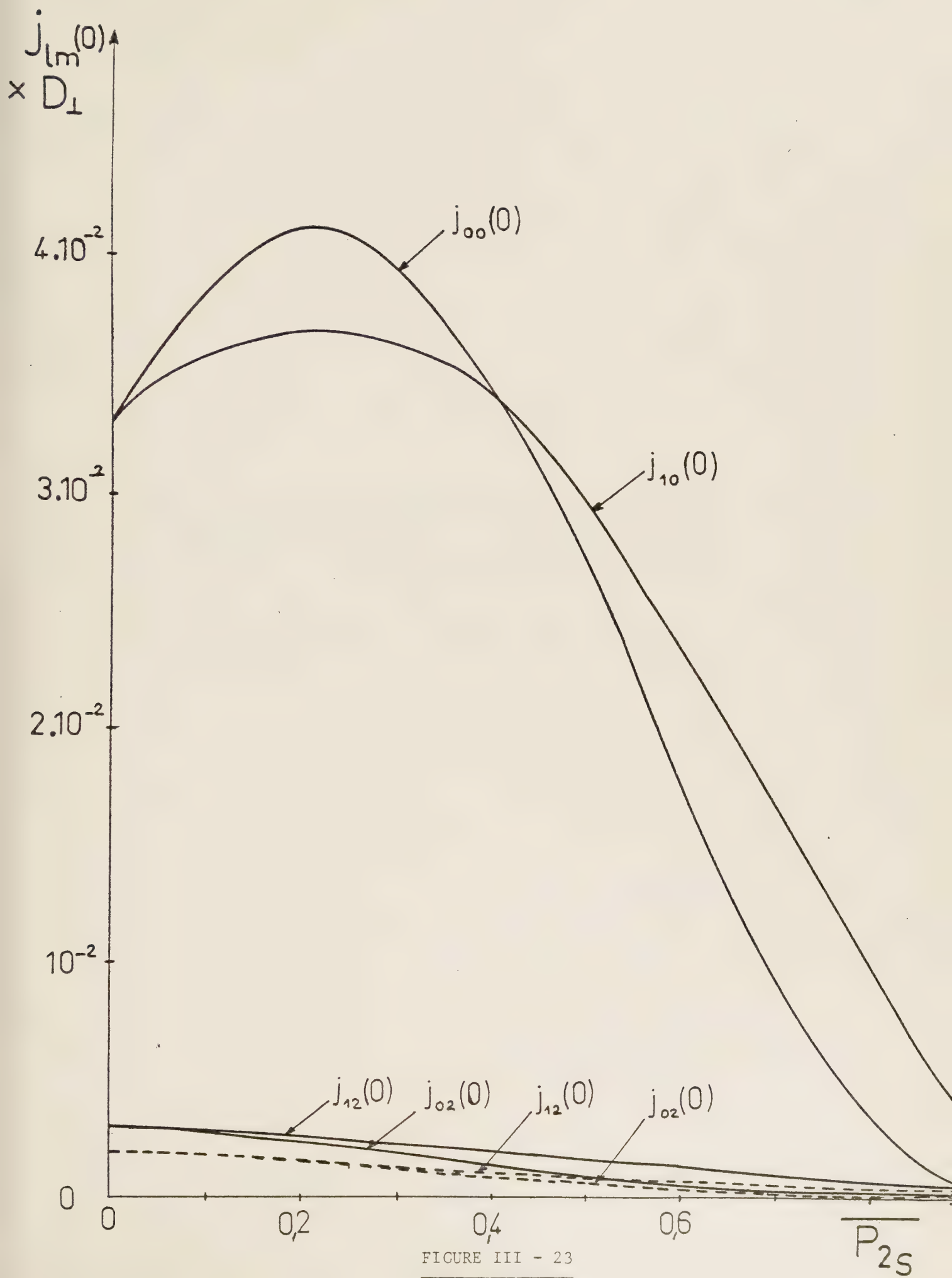


FIGURE III - 23

FIGURE III - 24

Variations théoriques des paramètres de largeur de raies (*)
B et C, des spectres de R.P.E., en fonction du paramètre
d'ordre de la sonde radicalaire $\overline{P}_{2S}$.

La réorientation moléculaire suit un processus de diffusion classique ; le potentiel d'orientation moléculaire est de la forme : $U_S = \lambda^2 \cos^2 \beta_S$.

L'anisotropie de réorientation étant :

$$\text{---} : D_{//} / D_{\perp} = 17 \quad ; \quad \text{---} : D_{//} / D_{\perp} = 27$$

$$(*) \quad T_2^{-1}(I_z) = A + BI_z + CI_z^2$$

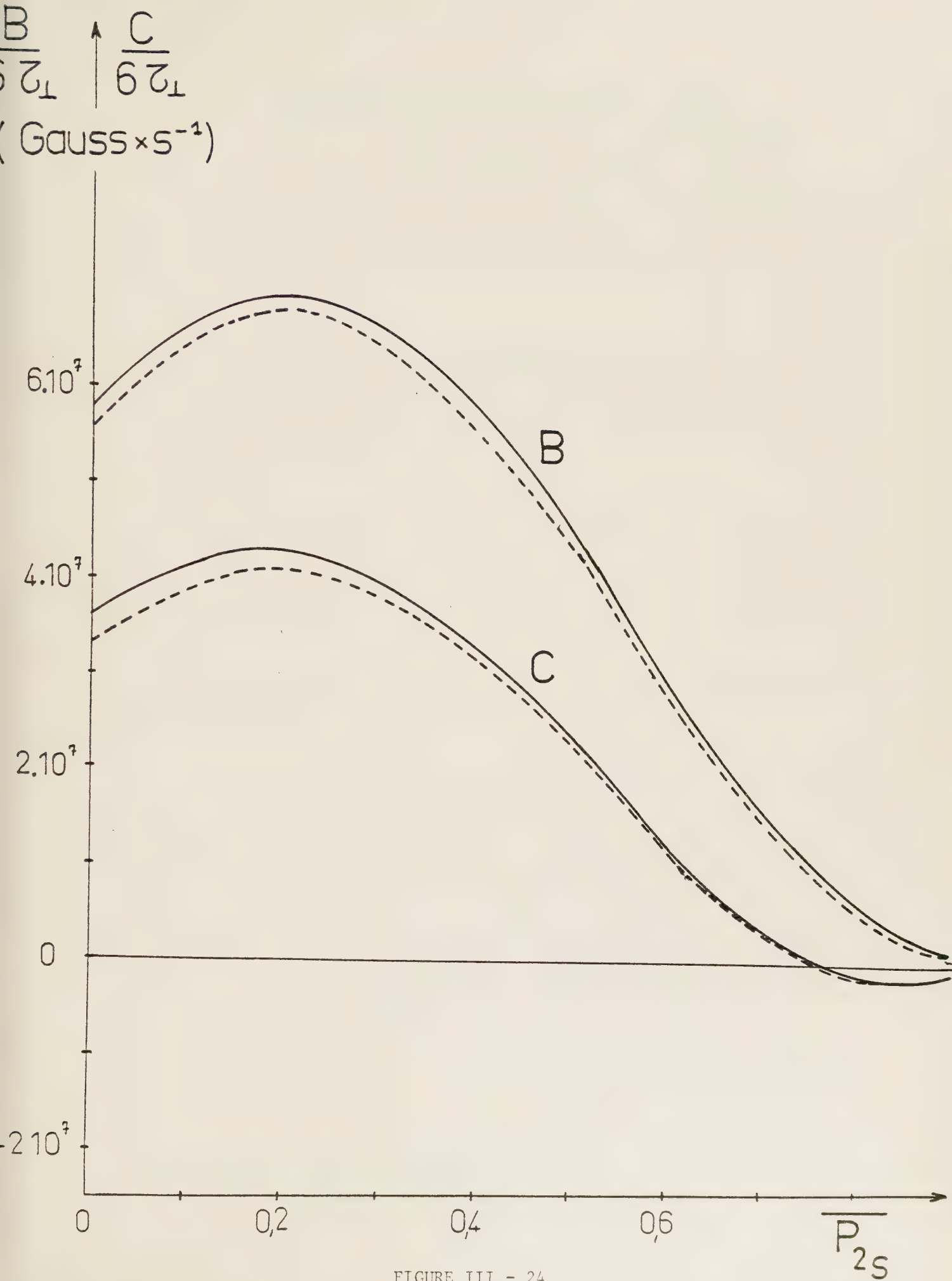


FIGURE III - 24



$$j_{20}(\omega) = \left[\frac{1}{5} - \frac{2}{7} \overline{P_{2s}} + \frac{3}{35} \overline{P_{4s}} \right] \frac{\tau_{20}}{1 + \omega^2 \tau_{20}^2}$$

$$j_{22}(\omega) = \left[\frac{1}{5} + \frac{2}{7} \overline{P_{2s}} + \frac{1}{70} \overline{P_{4s}} \right] \frac{\tau_{22}}{1 + \omega^2 \tau_{22}^2}$$

τ_{20} et τ_{22} représentent respectivement les temps de corrélation associés aux fluctuations du grand axe moléculaire et aux fluctuations par rapport à cet axe.

Pour un pseudo-potentiel du type $U_S = \lambda^2 \cos^2 \beta_S$ les variations en fonction de $\overline{P_{2s}}$ des paramètres B et C de largeur de raies (Figure III-25a) sont qualitativement très semblables à celles déterminées dans le cadre de la théorie de la diffusion.

La figure III-25b permet de noter l'influence de la valeur des paramètres intervenant dans l'expression des pseudo-potentiels décrits par HUMPHRIES et Col. sur les valeurs des éléments de largeur de raie B et C pour une sonde radicalaire de type III dissoute dans une mésophase nématique.

c) RELAXATION ELECTRONIQUE EN PHASE NEMATIQUE ; INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour un potentiel d'orientation donné les valeurs des coefficients de largeur de raie en fonction de $\overline{P_{2s}}$ dépendent à la fois du temps de corrélation τ_{20} , qui varie avec la viscosité du milieu, et de l'anisotropie de réorientation : τ_{22}/τ_{20} . Par contre dans les mêmes conditions le rapport B/C ne dépend que de l'anisotropie de réorientation. L'étude de ce rapport en fonction de $\overline{P_{2s}}$ permet à la fois de tester la validité des pseudo-potentiels d'orientation de la sonde et d'analyser l'évolution éventuelle de son anisotropie de réorientation. Puisque celle-ci dépend de la structure microscopique du milieu, il sera possible d'observer les transformations de ce milieu à l'échelle microscopique, en particulier au passage de la phase isotrope à la phase nématique.

Pour les sondes de type III (n=2 et n=8) dissoutes dans l'E.B.B.A. et le M.B.B.A. la comparaison (Figures III-26) des résultats expérimentaux

FIGURES III - 25

Variations théoriques des paramètres de largeurs de raies (*)
B et C, des spectres de R.P.E., en fonction du paramètre
d'ordre de la sonde radicalaire $\overline{P}_{2S}$.

- a) La réorientation moléculaire obéit à la théorie des "collisions fortes" ; le potentiel d'orientation moléculaire est de la forme : $U_S = \lambda^2 \cos^2 \beta_S$.

L'anisotropie de réorientation étant :

$$\text{---} : D_{//} / D_{\perp} = 17 \quad ; \quad \text{- - -} : D_{//} / D_{\perp} = 27$$

- b) La réorientation moléculaire obéit à la théorie des "collisions fortes" ; le potentiel d'orientation moléculaire est de la forme : $U_S = \overline{u}_{2NS} (\overline{P}_{2N}^P P_{2S} + \lambda_S \overline{P}_{4N}^P P_{4S})$
 avec $\overline{u}_{2NS} = kT\beta\alpha$
 et $U_N = \overline{u}_{2NN} (\overline{P}_{2N}^P P_{2N} + \lambda_N \overline{P}_{4N}^P P_{4N})$
 avec $\overline{u}_{2NN} = kT\alpha$

Les paramètres du mouvement moléculaire étant :

	$\lambda_N = -0,3$ $\alpha_c = 4,63$	$\lambda_S = -0,3$ $\beta = 0,685$	$\tau_{22} / \tau_{20} = 0,0534$
	$\lambda_N = -0,3$ $\alpha_c = 4,63$	$\lambda_S = -0,45$ $\beta = 0,72$	$\tau_{22} / \tau_{20} = 0,0534$
	$\lambda_N = -0,3$ $\alpha_c = 4,63$	$\lambda_S = -0,6$ $\beta = 0,75$	$\tau_{22} / \tau_{20} = 0,0534$

(*) $T_2^{-1}(I_z) = A + BI_z + CI_z^2$

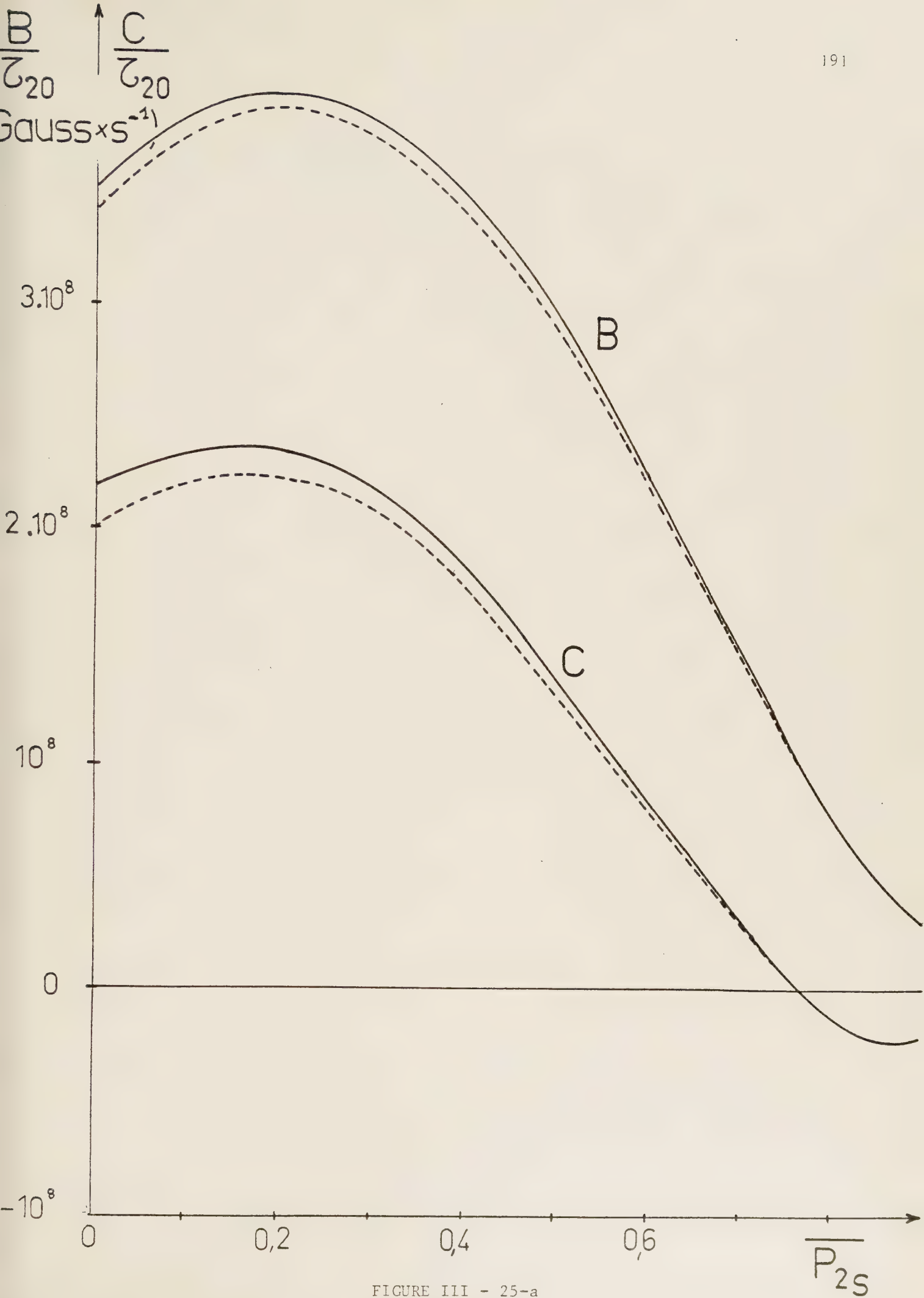


FIGURE III - 25-a



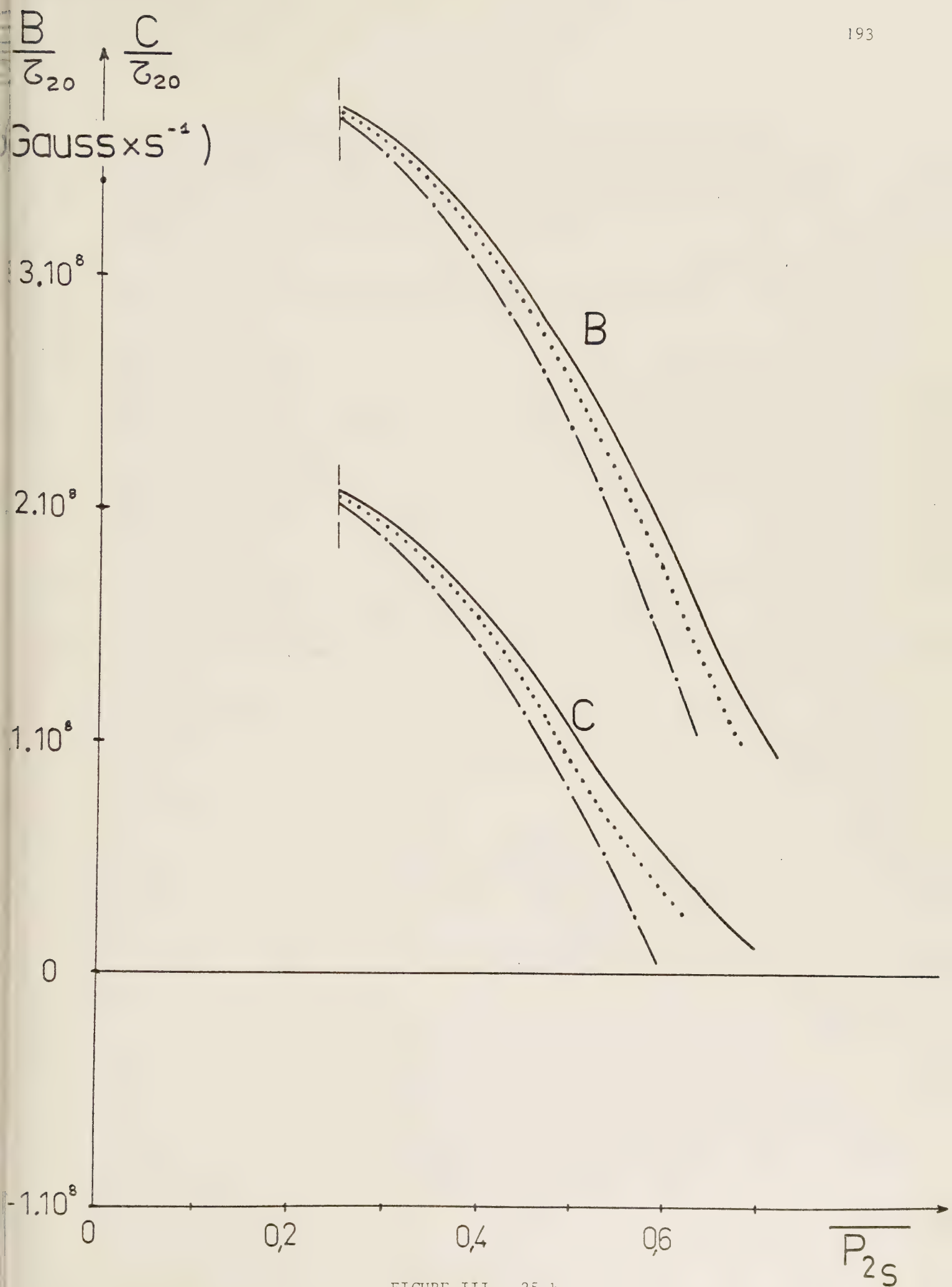


FIGURE III - 25-b



concernant le rapport des coefficients de largeur de raie B/C (qui dépend de $\overline{P}_{2S}$ mais aussi de $\overline{P}_{4S}$) avec les valeurs théoriques calculées à partir de diverses formes de potentiels d'orientation, confirme la validité du choix d'un potentiel d'orientation de la forme :

$$U_S = \overline{u}_{2Ns} \left(\overline{P}_{2N} P_{2s} + \lambda_S \overline{P}_{4N} P_{4s} \right)$$

Cependant pour les sondes de type III dissoutes dans la phase nématique de l'E.B.B.A. la valeur de $\lambda_S = -0,3$ qui permet la meilleure concordance entre les paramètres d'ordre simulés et expérimentaux (Figure III-21) est légèrement différente de celle ($\lambda_S = -0,45$) qui rend le mieux compte des variations expérimentales de B/C en fonction de $\overline{P}_{2S}$. Cette divergence peut provenir de deux causes essentielles :

- l'incertitude sur la détermination des valeurs expérimentales de B et de C. En effet dans l'étude expérimentale nous avons considéré que dans la phase nématique $a_H^{CH_3}$ restait constante en fonction du paramètre d'ordre. Si cette hypothèse est grossièrement justifiable par la réorientation des protons des groupements méthyles elle introduit en toute rigueur une légère erreur dans le dépouillement des résultats expérimentaux ; mais dans la phase nématique la largeur relativement importante des raies sous-jacentes vis à vis de l'interaction hyperfine $a_H^{CH_3}$ rend cette erreur négligeable pour la détermination de B et de C.

- les autres causes pouvant expliquer les divergences observées proviennent des hypothèses, telles que la rigidité parfaite et le caractère cylindrique de la sonde, faites dans l'évaluation théorique des paramètres de largeur de raie à partir d'expressions du pseudo-potentiel qui de plus sont ajustables à l'aide de deux paramètres.

Pour les sondes de type III ($n=2$; $n=8$) dissoutes dans la phase nématique de l'E.B.B.A. l'observation expérimentale de B/C ne permet pas de définir avec précision les variations éventuelles de l'anisotropie de réorientation lorsque l'on passe de la phase isotrope à la phase nématique. En effet les variations théoriques du rapport B/C lorsque τ_{22}/τ_{20} évolue depuis 0,0534 jusqu'à tendre vers zéro sont très faibles (Figures III-26a et III-26b).

.../...

FIGURES III - 26

Variations du rapport des paramètres de largeur de raies^(*) B/C
en fonction du paramètre d'ordre de la sonde radicalaire $\overline{P}_{2S}$.

- a) $\times$: Résultats expérimentaux sonde de type III, avec $n^{(**)}=2$, dissoute dans l'E.B.B.A.
 Δ : Résultats expérimentaux sonde de type III, avec $n=8$, dissoute dans l'E.B.B.A.
 $\circ$: Résultats expérimentaux sonde de type III, avec $n=2$, dissoute dans le M.B.B.A.
 $\bullet$: Résultats expérimentaux sonde de type III, avec $n=8$, dissoute dans le M.B.B.A.

Les variations théoriques du rapport B/C sont tracées pour une réorientation moléculaire obéissant à la théorie des "collisions fortes" ; les paramètres du mouvement moléculaire étant :

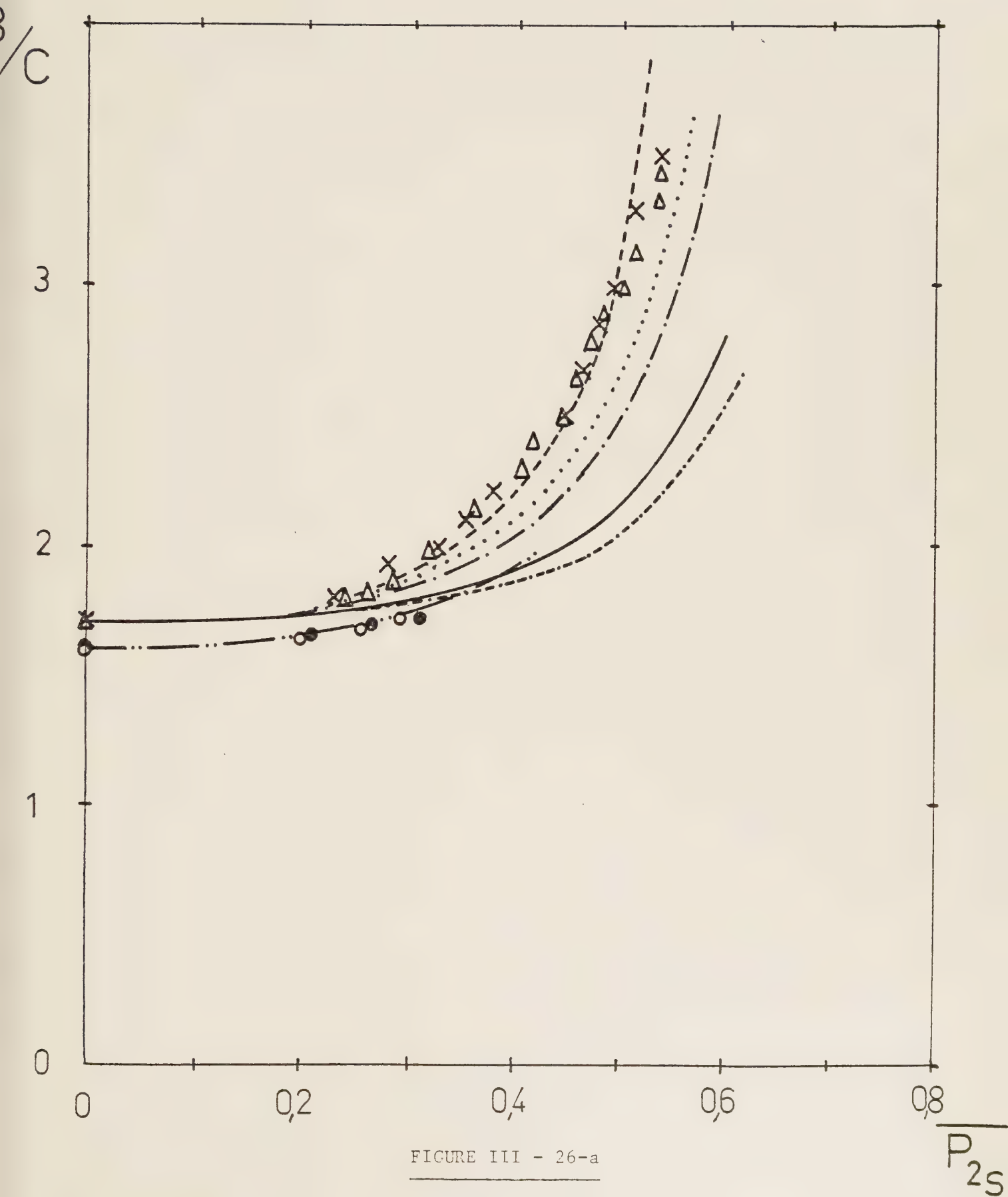
	$U_S = \lambda^2 \cos^2 \beta_S$	$\tau_{22}/\tau_{20} = 0,0534$	
	$\begin{cases} U_S = \alpha \beta kT (\overline{P}_{2N}^P \overline{P}_{2S} + \lambda_S \overline{P}_{4N}^P \overline{P}_{4S}) \\ U_N = \alpha kT (\overline{P}_{2N}^P \overline{P}_{2N} + \lambda_N \overline{P}_{4N}^P \overline{P}_{4N}) \end{cases}$	$\begin{matrix} \lambda_N = -0,3 & \lambda_S = -0,3 \\ \alpha_c = 4,63 & \beta = 0,685 \end{matrix}$	$\tau_{22}/\tau_{20} = 0,0534$
	$\begin{cases} U_S = \alpha \beta kT (\overline{P}_{2N}^P \overline{P}_{2S} + \lambda_S \overline{P}_{4N}^P \overline{P}_{4S}) \\ U_N = \alpha kT (\overline{P}_{2N}^P \overline{P}_{2N} + \lambda_N \overline{P}_{4N}^P \overline{P}_{4N}) \end{cases}$	$\begin{matrix} \lambda_N = -0,3 & \lambda_S = -0,45 \\ \alpha_c = 4,63 & \beta = 0,72 \end{matrix}$	$\tau_{22}/\tau_{20} = 0,0534$
	$\begin{cases} U_S = \alpha \beta kT (\overline{P}_{2N}^P \overline{P}_{2S} + \lambda_S \overline{P}_{4N}^P \overline{P}_{4S}) \\ U_N = \alpha kT (\overline{P}_{2N}^P \overline{P}_{2N} + \lambda_N \overline{P}_{4N}^P \overline{P}_{4N}) \end{cases}$	$\begin{matrix} \lambda_N = -0,3 & \lambda_S = -0,6 \\ \alpha_c = 4,63 & \beta = 0,75 \end{matrix}$	$\tau_{22}/\tau_{20} = 0,0534$
	$\begin{cases} U_S = \alpha \beta kT (\overline{P}_{2N}^P \overline{P}_{2S} + \lambda_S \overline{P}_{4N}^P \overline{P}_{4S}) \\ U_N = \alpha kT (\overline{P}_{2N}^P \overline{P}_{2N} + \lambda_N \overline{P}_{4N}^P \overline{P}_{4N}) \end{cases}$	$\begin{matrix} \lambda_N = -0,5 & \lambda_S = -0,5 \\ \alpha_c = 4,65 & \beta = 0,69 \end{matrix}$	$\tau_{22}/\tau_{20} = 0,089$
	: Théorie de la diffusion avec un potentiel $U_S = \lambda^2 \cos^2 \beta_S$ et $D_{//}/D_{\perp} = 27$		

b) Les variations théoriques du rapport B/C sont tracées pour une réorientation moléculaire obéissant à la théorie des "collisions fortes" ; les paramètres du mouvements moléculaires étant :

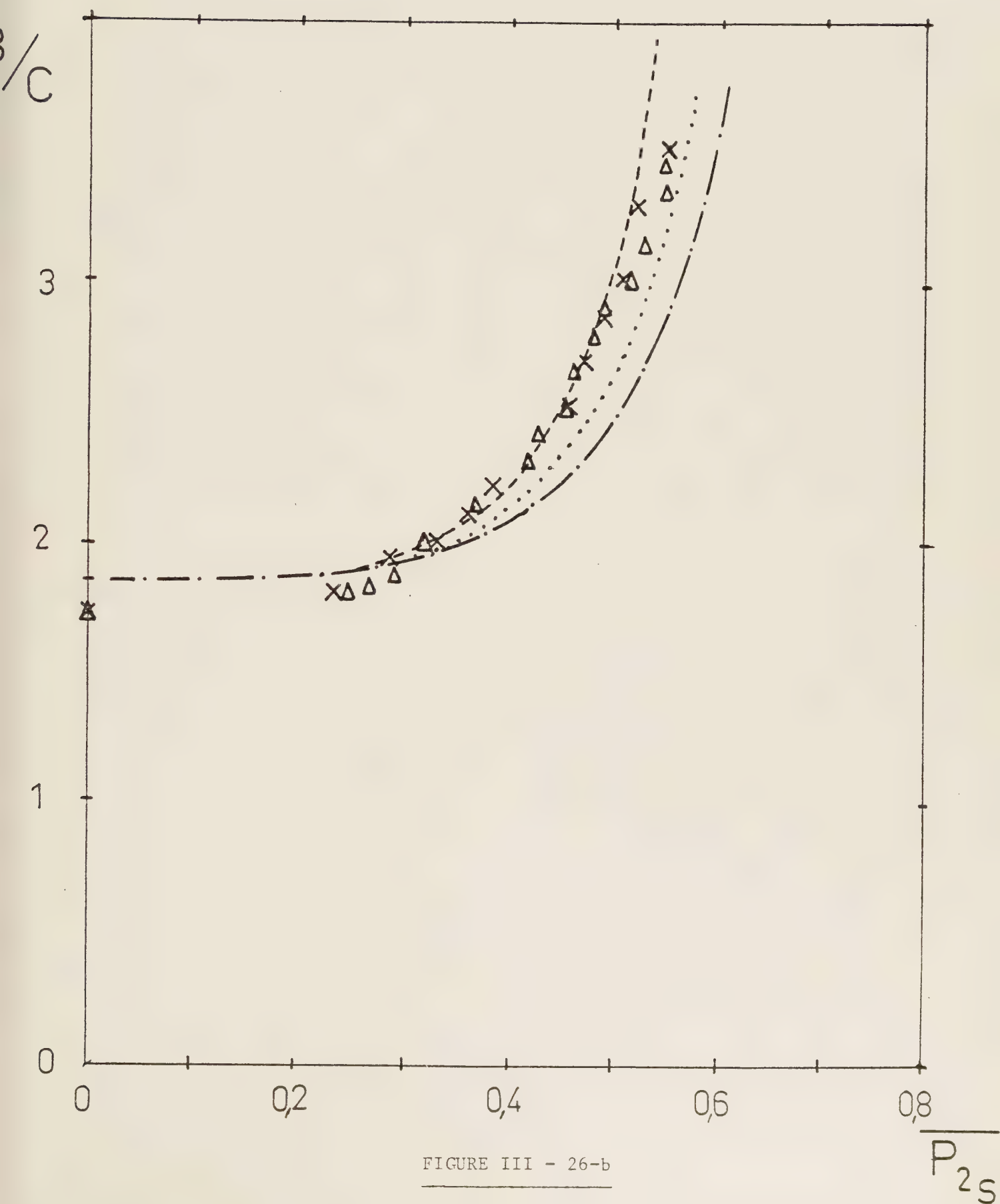
	$\begin{cases} U_S = \alpha \beta kT (\overline{P}_{2N}^P \overline{P}_{2S} + \lambda_S \overline{P}_{4N}^P \overline{P}_{4S}) \\ U_N = \alpha kT (\overline{P}_{2N}^P \overline{P}_{2N} + \lambda_N \overline{P}_{4N}^P \overline{P}_{4N}) \end{cases}$	$\begin{matrix} \lambda_N = -0,3 & \lambda_S = -0,3 \\ \alpha_c = 4,63 & \beta = 0,685 \end{matrix}$	$\tau_{22}/\tau_{20} \rightarrow 0$
	$\begin{cases} U_S = \alpha \beta kT (\overline{P}_{2N}^P \overline{P}_{2S} + \lambda_S \overline{P}_{4N}^P \overline{P}_{4S}) \\ U_N = \alpha kT (\overline{P}_{2N}^P \overline{P}_{2N} + \lambda_N \overline{P}_{4N}^P \overline{P}_{4N}) \end{cases}$	$\begin{matrix} \lambda_N = -0,3 & \lambda_S = -0,45 \\ \alpha_c = 4,63 & \beta = 0,72 \end{matrix}$	$\tau_{22}/\tau_{20} \rightarrow 0$
	$\begin{cases} U_S = \alpha \beta kT (\overline{P}_{2N}^P \overline{P}_{2S} + \lambda_S \overline{P}_{4N}^P \overline{P}_{4S}) \\ U_N = \alpha kT (\overline{P}_{2N}^P \overline{P}_{2N} + \lambda_N \overline{P}_{4N}^P \overline{P}_{4N}) \end{cases}$	$\begin{matrix} \lambda_N = -0,3 & \lambda_S = -0,6 \\ \alpha_c = 4,63 & \beta_c = 0,75 \end{matrix}$	$\tau_{22}/\tau_{20} \rightarrow 0$

(*) $T_2^{-1}(I_z) = A + BI_z + CI_z^2$

(**) voir figure III - 4









Cependant il est logique d'admettre que le temps de corrélation τ_{22} , correspondant aux réorientations par rapport au grand axe moléculaire, ne subit pas de variations importantes à la transition isotrope-nématique. Une variation importante de l'anisotropie de réorientation à la transition se traduirait par une discontinuité de τ_{20} donc des coefficients B et C. Or les valeurs expérimentales de B et C ne subissent pas de variations importantes au point de clarification. Ces observations montrent que pour les sondes radicalaires considérées, dissoutes dans l'E.B.B.A., l'anisotropie de réorientation moléculaire qui est indépendante de la longueur de la chaîne aliphatique (Figure III-26 a) ne subit pas de discontinuité importante à la transition nématique-isotrope. Cette transition qui est caractérisée par l'orientation macroscopique des grands axes moléculaires de l'échantillon ne perturbe pratiquement pas la réorientation de la sonde radicalaire donc les structures ordonnées à l'échelle microscopique de l'environnement du radical. D'autre part cette continuité de l'anisotropie de réorientation de part et d'autre de la transition justifie a posteriori l'utilisation d'une théorie du mouvement moléculaire dans laquelle les temps de corrélation sont indépendants des paramètres d'ordre associés aux sondes radicalaires.

Pour les sondes radicalaires de type III ($n=2$ et $n=8$) le calcul des temps de corrélation des fluctuations du grand axe moléculaire montre (Figure III-27) que ces temps de corrélation ne subissent pas, eux non plus de discontinuités importantes à la transition nématique-isotrope. Ces temps de corrélation ont été calculés en supposant que dans la phase nématique de l'E.B.B.A. les sondes radicalaires sont soumises à un potentiel d'orientation de la forme : $U_S = \overline{u_{2NS}} (\overline{P_{2N}^{P_{2S}}} - 0,45 \overline{P_{4N}^{P_{4S}}})$ et que $\tau_{22}/\tau_{20} = 0,0534$. D'autre part, sauf au voisinage de la température de clarification, ces temps de corrélation obéissent dans la phase nématique à la loi exponentielle habituelle dans les liquides classiques [44] : $\tau_{20} = (\tau_{20})_0 e^{-E/kT}$; l'énergie d'activation est de l'ordre de -9 kcal/mole aussi bien pour les sondes de type III avec une chaîne aliphatique à huit carbones que pour les sondes dont les chaînes comprennent seulement deux carbones.

Les temps de corrélation de réorientation des sondes radicalaires dissoutes dans les cristaux liquides suivent des lois qui peuvent être reliées à la viscosité de cisaillement [21] : "shear viscosity". La valeur de l'énergie d'activation déterminée pour τ_{20} est en bon accord avec la valeur de l'énergie

.../...

FIGURE III - 27

Variations expérimentales du temps de réorientation τ_{20} en fonction de T^{-1} , pour les sondes de type III dissoutes dans l'E.B.B.A.

Ces résultats expérimentaux ont été déterminés à partir d'un potentiel d'orientation moléculaire de la forme :

$$U_S = \alpha \times 0,72 \text{ kT} (\bar{P}_{2N} P_{2S} - 0,45 \bar{P}_{4N} P_{4S})$$

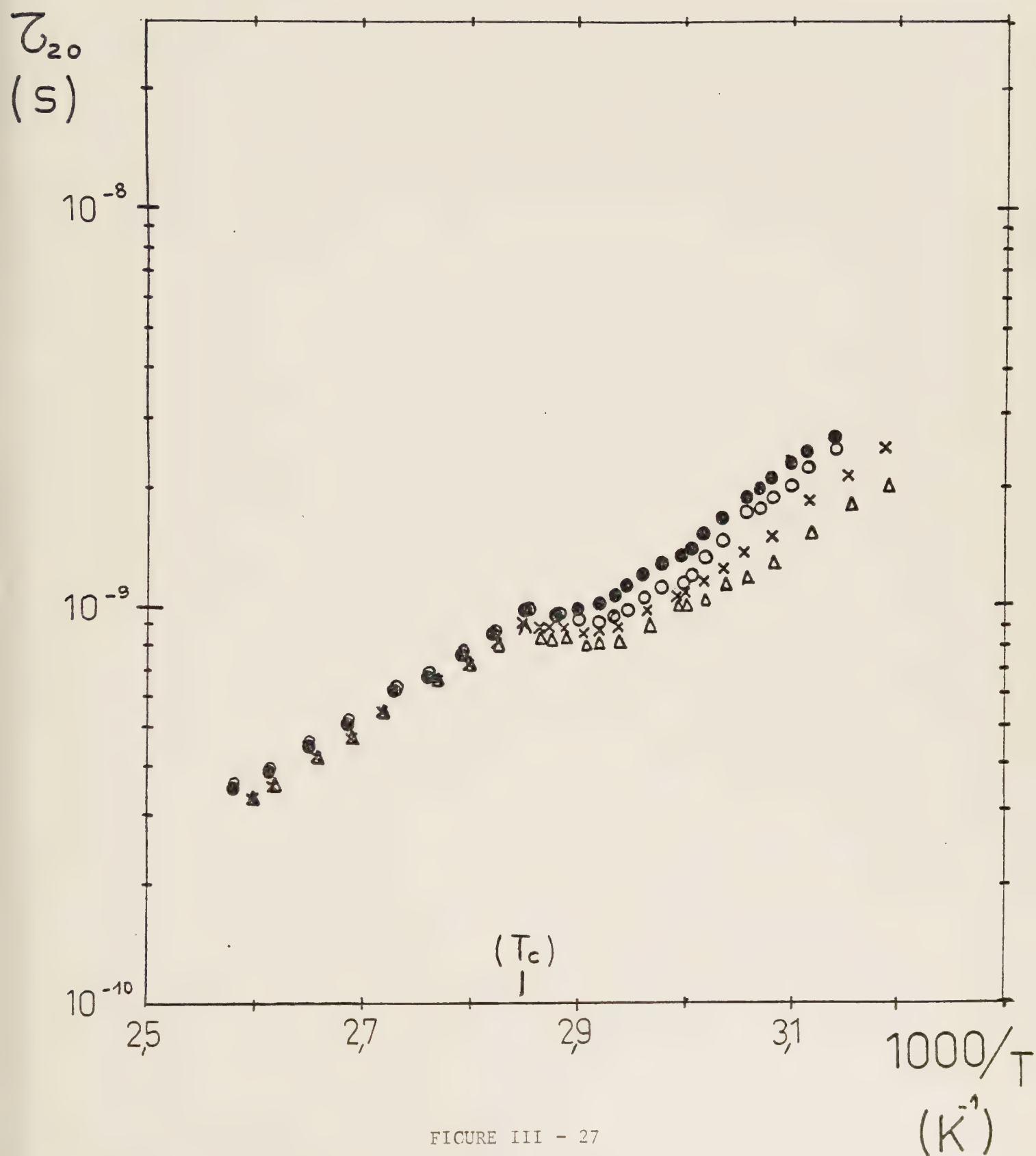
et

$$U_N = \alpha \text{ kT} (\bar{P}_{2N} P_{2N} - 0,3 \bar{P}_{4N} P_{4N}) \text{ et d'une anisotropie de réorientation } \tau_{22}/\tau_{20} = 0,0534.$$

- : Résultats expérimentaux, concernant la sonde de type III avec $n^{(*)} = 8$, calculés à partir de $B^{(**)}$
- : Résultats expérimentaux, concernant la sonde de type III avec $n = 8$, calculés à partir de $C^{(**)}$
- × : Résultats expérimentaux, concernant la sonde de type III avec $n = 2$, calculés à partir de B
- △ : Résultats expérimentaux, concernant la sonde de type III avec $n = 2$, calculés à partir de C

(*) voir figure III - 4

$$(**) T_2^{-1}(I_z) = A + B I_z + C I_z^2$$





d'activation de la viscosité de cisaillement [45] ($- 10 \text{ k cal/mole}$) déterminée à partir de mesures ultra-soniques dans la phase nématique de l'E.B.B.A.

Remarque : RONDELEZ et Col. [46] ont suggéré que c'était le coefficient de viscosité de torsion " twist viscosity " qui était relié aux mouvements de diffusion rotationnelle, cependant l'énergie d'activation liée à ce coefficient est proche [47] de celle de la viscosité de cisaillement et les mesures de R.P.E. ne permettent pas d'associer les variations, en fonction de la température, de τ_{20} à un coefficient de viscosité plutôt qu'à l'autre.



4 - CONCLUSION DE LA PARTIE III

L'analyse de la relaxation électronique anisotrope de sondes radicalaires nitroxydes de formes géométriques diverses, dissoutes en milieux fluides macroscopiquement isotropes, nous a permis de décrire les diverses formes que pouvaient prendre les interactions moléculaires soluté-solvant. Ces interactions peuvent avoir une influence directe sur la géométrie de la molécule de soluté : c'est la solvation par liaison hydrogène qui se traduit par une augmentation du rayon moyen de l'entité radicalaire diffusant dans le milieu.

Lorsque des sondes radicalaires relativement rigides et de formes sensiblement cylindriques sont dissoutes dans des solvants, dont les molécules sont elles-mêmes partiellement rigides et de formes anisotropes, des forces orientationnelles locales provenant de la structure microscopique du solvant perturbent les mouvements moléculaires de la sonde en gênant la libre rotation de son grand axe moléculaire. L'analyse des spectres de R.P.E. nous a en particulier permis de noter la similitude existant, pour les mouvements moléculaires à l'échelle microscopique, entre les phases isotropes des cristaux liquides et des solvants classiques, dont les molécules sont partiellement rigides et de forme géométrique anisotrope, tels que l'octyl-benzyl ou le diéthyl-benzyl. L'orientation de la sonde est donc fortement corrélée à celles des molécules de solvant les plus proches d'elle et les réorientations de son grand axe moléculaire se font principalement par des mouvements collectifs à quelques molécules.

Dans les phases nématiques des cristaux liquides, où très peu d'études quantitatives de la relaxation électronique existent, les sondes nitroxydes de type III permettent une étude approfondie des fluctuations moléculaires par rapport au directeur. En particulier dans des cristaux liquides tels que le M.B.B.A. et l'E.B.B.A., nous avons mis en évidence l'absence de discontinuités importantes, de l'anisotropie de réorientation moléculaire de sondes dissoutes de part et d'autre du point de clarification du cristal liquide ; pourtant, à cette température, correspondent de nombreuses discontinuités de grandeurs physiques macroscopiques.

D'autre part, en fonction de la température, les temps de corrélation de réorientation des sondes dissoutes en phase nématique suivent des lois similaires à celles des paramètres de viscosité de la mésophase.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ABRAGAM A., PRYCE M.H.L., Proc. Roy. Soc. A 205, 135 (1951)
- [2] ATKINS P.W., Electron Spin Relaxation in Liquids. Edited by Muus L.T. and Atkins P.W., Plenum Press , New-York- London (1972)
- [3] FREED J.H., FRAENKEL G.K., J. Chem. Phys. London, 39, 326 (1963)
- [4] GLARUM S.H., MARSHALL J.H., J. Chem. Phys. 44, 2884 (1966)
- [5] ROSE M.E., Elementary theory of angular momentum, Wiley , New-York (1967)
- [6] NORDIO, P.L., RIGATTI G., SEGRE U., J. Chem. Phys. 56, 2117 (1972)
- [7] FALLE H.R., LUCKHURST G.R., J. Magn. Res., 3, 161 (1970)
- [8] FREED J.H., J. Chem. Phys. 41, 2077 (1964)
- [9] FREED J.H., Electron Spin Relaxation in Liquids. Edited by Muus L.T. and Atkins P.W. Plenum Press, New-York - London (1972)
- [10] NORDIO P.L., BUSOLIN P. , J. Chem. Phys. 55, 5485 (1971)
- [11] BENOIT H., Ann. Phys. Paris, 6, 561 (1951)
- [12] MAIER W., SAUPE A., Z Naturforsch 13a, 564 (1958) - 14a, 882 (1959)
15a, 287 (1960)
- [13] LUCKHURST G.R., SETAKA M. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 19, 279 (1973)
- [14] ROBERTS J., LYNDEN-BELL, R.M., Mol. Phys., 21, 689 (1971)
- [15] LUCKHURST G.R., Electron Spin Relaxation in Liquids. Edited by Muus L.T. and Atkins P.W., Plenum Press, New-York - London (1972)
- [16] LUCKHURST G.R., SANSON A. , Mol. Phys. , 24, 1297 (1972)
- [17] LUCKHURST G.R., SETAKA M., ZANNONI C., Mol. Phys. 28, 49 (1974)
- [18] ACKERMANN P., Thèse, Université de Clermont-Ferrand (1968)

- [19] DOREAU G., Thèse d'ingénieur C.N.A.M., Clermont-Ferrand (1970)
- [20] GERMAIN J.P., Thèse de 3ème cycle, Clermont-Ferrand (1970)
- [21] MARTINOTY P., CANDAU S., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 14, 243 (1971)
- [22] FORRESTER A.R., MAY J.M., THOMSON R.H. , Organic Chemistry of stable Free Radical - Academic Press, London - New-York (1968)
- [23] ROZANTSEV E.G., NEIMAN M.B., Tetrahedron, 20, 131 (1964)
- [24] BRIERE R., LEMAIRE H., RASSAT A., Bul. Soc. Chim. France, 3273 (1965)
- [25] FERRUTI P., GILL D., HARPOLD M.A., KLEIN M.P., J. Chem. Phys. , 50, 4545 (1969)
- [26] LEMAIRE H., Thèse, Université de Grenoble (1967)
- [27] BRIERE R., Thèse, Université de Grenoble (1969)
- [28] KREILICK R.W., J. Chem. Phys., 46, 4260 (1967)
- [29] BARBARIN F., Thèse, Université de Clermont-Ferrand (1975)
- [30] BARBARIN F., GERMAIN J.P., J. Phys., 36, 25 (1975)
- [31] HAMILTON C.L., Mc. CONNELL H.M., Structural Chemistry and Molecular Biology. Edited by Rich A. and Davidson N. - Freeman and C° - San Francisco (1968)
- [32] ACKERMANN P., BARBARIN F., GERMAIN J.P., FABRE C., TCHOUBAR B., Tetrahedron 30, 1019 (1974)
- [33] PAULING L., The nature of Chemical bond. Cornell University Press Ithaca, New-York (1960)
- [34] HWANG J., KIVELSON D., PLACHY W., J. Chem. Phys. 58, 1753 (1973)
- [35] LUCKHURST G.R., OCKWELL J.N., Mol. Phys. 16, 165 (1969)
- [36] ACKERMANN P., BARBARIN F., GERMAIN J.P., FABRE C., XVIIIe Colloquium Spectroscopicum Internationale, Grenoble (1975)

- [37] GOLDMAN S.A., BRUNO G.V. , FREED J.H., J. Chem. Phys. 59, 3071 (1973)
- [38] HWANG J.S., MASON R.P., HWANG L.P., FREED J.H., J. Phys. Chem. 79, 489 (1975)
- [39] HWANG L.P., FREED J.H., J. Chem. Phys. 63, 118 (1975)
- [40] HUMPHRIES R.L., JAMES P.G., LUCKHURST G.R., J. Chem. Soc. Trans. Faraday II, 68, 1031 (1972)
- [41] ROSE P.I., IVth International Conference on Liquid Crystals, Kent (1972)
- [42] DE GENNES P.G., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 7, 325 (1969)
- [43] CABANE B., 8th Colloquium on N.M.R. Spectroscopy, Aachen (1971)
- [44] BARBARIN F., GERMAIN J.P., XIXe Congrès AMPERE , Heidelberg (1976)
- [45] MONROE S.E., WETSEL G.C., WOODARD M.R., LOWRY B.A., J. Chem. Phys. 63, 5139 (1975)
- [46] RONDELEZ F., MIRCEA-ROUSSEL A., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 28, 173 (1974)
- [47] FLANDERS P.J. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 29, 19 (1974)





QUATRIEME PARTIE

R.M.N. DES CRISTAUX LIQUIDES M.B.B.A. ET E.B.B.A.



1- ANALYSE DES SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

A - GENERALITES

Les études précédentes montrent l'intérêt et les limites de l'analyse des spectres de R.P.E., de sondes radicalaires dissoutes, dans l'investigation des propriétés des cristaux liquides .

La Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.), méthode directe d'étude, permet d'observer les interactions et les mouvements des spins nucléaires du cristal liquide lui-même. De nombreuses études [1][2][3] concernant la mesure des paramètres d'ordre ont été réalisées dans ce domaine ; les auteurs ont mesuré soient les paramètres d'ordre relatifs aux grands axes moléculaires, en supposant que les molécules pouvaient être assimilées à des ellipsoïdes rigides, soient les paramètres d'ordre relatifs aux divers groupes moléculaires de la mésophase. Ces dernières mesures sont réalisées à partir d'échantillons thermotropes deutérés sélectivement ou par des expériences de R.M.N. de haute résolution . Afin de rapprocher les résultats déduits d'expériences de R.M.N. de ceux d'expériences de R.P.E. nous avons mesuré les paramètres d'ordre liés aux grands axes moléculaires du cristal liquide au moyen des techniques de R.M.N. dans des conditions de moyenne résolution.

D'autre part l'étude de la relaxation des spins nucléaires permet d'analyser dans les cristaux liquides la diffusion de translation [4][5] , la rotation moléculaire [6] mais aussi des mouvements collectifs [7][8] , caractéristiques de ces milieux : les fluctuations d'ordre . La diversité des paramètres du mouvement, observables par R.M.N. rend cette méthode très intéressante et tout à fait complémentaire de la R.P.E. de sondes radicalaires dissoutes .

Les mesures de temps de relaxation nucléaire présentées dans cette partie sont relatives à la phase isotrope. En effet nous verrons que pour les cristaux liquides utilisés, nous avons pu dans cette phase séparer la relaxation des protons phényles de celle des autres protons de la molécule. Dans la phase nématique qui a d'ailleurs été largement étudiée par d'autres auteurs [9][10] cette séparation n'est plus possible, en conséquence les résultats que nous exposerons concernant la phase nématique seront essentiellement issus des publications relatives à l'étude de cette phase.

B - RESOLUTION DE L'HAMILTONIEN DE SPIN STATIQUE ; DETERMINATION DU PARAMETRE D'ORDRE S .

Nous allons rappeler succinctement les éléments de R.M.N. qui permettent à partir de spectres moyennement résolus de déterminer le paramètre d'ordre S de molécules de nématique dans un champ magnétique fort .

L'Hamiltonien de spin nucléaire, en présence des interactions ZEEMAN de $\vec{I}_1$ et $\vec{I}_2$ avec un champ magnétique $\vec{B}_0$ et de leur interaction dipolaire s'écrit [11] :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_D$$

$$(IV-1) \mathcal{H} = -\hbar \gamma_n \vec{I}_1 \cdot \vec{B}_0 - \hbar \gamma_n \vec{I}_2 \cdot \vec{B}_0 + \frac{\gamma_n^2 \hbar^2}{r^3} \left[\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 - 3(\vec{I}_1 \cdot \vec{n})(\vec{I}_2 \cdot \vec{n}) \right]$$

r est la distance entre les deux spins .

Si les spins considérés sont des protons : $I = \frac{1}{2}$, et si d'autre part le champ magnétique appliqué est suffisamment intense :

$$\mathcal{H} = \hbar \gamma_n B_0 (I_{1z} + I_{2z}) - \frac{\gamma_n^2 \hbar^2}{r^3} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) (\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 - 3 I_{1z} I_{2z})$$

où θ est l'angle entre la direction du champ appliqué et du rayon vecteur joignant les deux spins.

La résolution de cet Hamiltonien montre qu'il y a deux fréquences

.../...

de résonance qui donnent naissance à deux raies distantes de

$$(IV-2) \quad \delta B = \frac{3}{2} \frac{\gamma_n \hbar}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

La séparation des deux raies provenant du couplage dipolaire dépend de la distance entre les spins et de l'orientation de $\vec{r}$ par rapport à $\vec{B}_0$. Les protons liés aux cycles benzéniques sont en interaction dipolaire deux à deux (protons en position ortho) ; leurs distances sont fixes (2,45 Å) mais leur orientation par rapport à $\vec{B}_0$ varie et la séparation des raies dues à l'interaction dipolaire dépend de la moyenne angulaire $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$.

Pour les cristaux liquides considérés, (Figure III-3), où l'angle θ correspond à l'angle entre le segment joignant deux protons ortho avec $\vec{B}_0$, il est possible d'écrire [12] :

$$\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \left\langle \left(\frac{3}{2} \cos^2 \phi - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{3}{2} \cos^2 \beta_N - \frac{1}{2} \right) (3 \cos^2 \theta_0 - 1) \right\rangle$$

En champ fort pour un nématique le directeur est confondu avec la direction de $\vec{B}_0$: $\theta_0 = 0$.

L'angle ϕ entre l'axe para des molécules et l'axe moléculaire a une valeur fixe de 10° pour les cristaux liquides considérés [13].

Ces approximations permettent d'écrire :

$$\delta B = \frac{3}{2} \frac{\gamma_n \hbar}{r^3} \times 0,955 \times \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \beta_N - 1 \rangle$$

$$\text{si} \quad S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \beta_N - 1 \rangle$$

$$(IV-3) \quad \delta B_{G_5} = 5,495 S.$$

Grâce à cette expression, par la mesure de l'interaction dipolaire, partiellement moyennée, entre protons ortho liés aux cycles benzéniques, il est possible de déterminer le paramètre d'ordre associé aux grands axes moléculaires des cristaux liquides dans leur phase nématique.

C - RELAXATION NUCLEAIRE DES PROTONS DANS LES CRISTAUX LIQUIDES .

a) RELAXATION PAR DIFFUSION DE TRANSLATION

La modulation des interactions dipolaires intermoléculaires par le mouvement de diffusion de translation des molécules est une source de relaxation importante des spins nucléaires .

Pour un couplage dipolaire de noyaux identiques de spin $\vec{I}$ le temps de relaxation spin-réseau vérifie :

$$(IV-4) \quad \frac{1}{T_1} = \frac{2}{5} \gamma_n^4 \hbar^2 I(I+1) \left[j_1(\omega) + 4 j_2(2\omega) \right]$$

Les densités spectrales du mouvement s'expriment :

$$j_k(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} g_k(t) e^{i\omega t} dt \quad ; \quad k=1,2.$$

Dans l'approximation des basses fréquences ($\omega_n \tau_D \ll 1$) valable pour la plupart de nos mesures, les expressions de ces densités spectrales ont été calculées dans le cas de molécules pratiquement sphériques par TORREY [13] AYANT et Col. [14] et HARMON et Col. [15] .

Les densités spectrales déduites du calcul de la référence [14] sont toutes identiques et s'expriment par :

$$j(\omega) = C' \tau_D \left[1 - \frac{3\sqrt{2}}{8} (\omega \tau_D)^{1/2} \right]$$

Le temps de relaxation associé à la diffusion des spins devient alors :

$$(IV-5) \quad T_1^{-1}{}_D = C \tau_D \left(1 - 0,706 \tau_D^{1/2} \omega^{1/2} \right)$$

ω est la pulsation de l'irradiation nucléaire .

.../...

$\tau_D = \frac{b^2}{D}$ est le temps de corrélation associé à la diffusion .

D étant la constante de diffusion et b la limite inférieure d'approche de deux molécules .

Cette théorie suppose un milieu formé de molécules assimilables à des sphères. Mais un travail récent de VILFAN et Col. [16] a étendu les calculs précédents à la relaxation spin-réseau dans des milieux présentant les propriétés anisotropes des cristaux liquides . Dans le cas particulier de molécules de formes ellipsoïdales où le rapport des longueurs des axes est de 5 ; et si d'autre part on introduit l'anisotropie du tenseur de diffusion translationnelle, les auteurs [16] ont montré que pour $\omega \tau_D < 0,3$ les corrections relatives apportées par l'introduction des propriétés anisotropes n'introduisaient, dans l'expression des temps de relaxation, que des corrections relatives inférieures à 10%. L'expression (IV-5) nous permettra, lorsque $\omega \tau_D \ll 1$, d'analyser la variation, en fonction de la fréquence, de la relaxation provenant de la diffusion; cette expression avec les corrections établies par VILFAN est valable aussi bien dans la phase nématique que dans la phase isotrope du cristal liquide .

b) RELAXATION PAR FLUCTUATION DES MODES ORIENTATIONNELS

Comportement dynamique des fluctuations d'ordre [17][18]

Dans la phase nématique les fluctuations d'orientation, que nous avons décrites d'un point de vue statique dans la première partie de ce mémoire, ont un comportement dynamique caractérisé par des temps de corrélation $\tau(q)$. En effet si en un point le directeur est écarté de sa position d'équilibre $\vec{n}_0$ chaque composante de la fluctuation $\delta n_\alpha(\vec{r})$ tend vers zéro en un temps caractéristique $\tau_\alpha(q)$. En composantes de Fourier le comportement dynamique de la mésophase peut être décrit par l'équation de l'amortissement des fluctuations d'orientation :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\delta n_\alpha(q)] = - \frac{1}{\tau_\alpha(q)} \delta n_\alpha(q)$$

.../...

Le retour à la position d'équilibre se fait sous l'action d'une force de rappel dont les composantes dépendent du champ moléculaire défini par :

$$h_{\alpha}(q) = \frac{\partial f}{\partial [\delta n_{\alpha}(q)]}$$

f est l'énergie libre du nématique dans l'approximation d'une seule constante élastique K . A partir de l'expression de l'énergie libre (I-14) le temps de corrélation $\tau(q)$ s'exprime :

$$(IV-6) \quad \frac{1}{\tau(q)} = \frac{K}{\eta} [q^2 + \xi^{-2}(B)]$$

η représente un coefficient de viscosité .

Dans la phase isotrope il n'existe plus d'ordre à longue distance . Cependant les faibles variations des propriétés physiques qui accompagnent la transition nématique-isotrope (faibles variations d'entropie et de volume) permettent de supposer que cette phase possède encore un ordre à courte distance . Ces remarques ont d'ailleurs été confirmées par nos observations de R.P.E. qui montrent l'existence dans la phase isotrope de structures locales possédant un ordre à l'échelle microscopique des quelques molécules voisines de la sonde . L'ordre des directeurs locaux peut être représenté par un tenseur d'ordre deux : $\tilde{T}$. Dans la phase isotrope la densité d'énergie libre associée au désordre orientationnel devient :

$$f = f_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma} A T_{\beta\gamma}^2 + \frac{1}{2} L (\delta_{\alpha} T_{\beta\gamma})^2$$

Les termes $A T_{\beta\gamma}^2$ correspondent à des fluctuations uniformes de la grandeur de l'anisotropie locale tandis que les termes $L(\delta_{\alpha} T_{\beta\gamma})^2$ correspondent aux fluctuations de l'orientation de l'anisotropie locale suivant un processus identique à celui de la phase nématique .

L est la constante élastique en phase isotrope .

Le coefficient A s'exprime [8] :

$$A(T) = a (T - T^*)^{\gamma}$$

T^* est une température légèrement différente de la température de

.../...

clarification (elle correspondrait à une transition du deuxième ordre) .
 $T^* - T_c$ est de l'ordre du degré .

En fonction des composantes de Fourier la densité d'énergie libre s'exprime :

$$f = f_0 + \frac{1}{2} \sum_q L(q^2 + \xi^{-2}(T)) |T_q|^2$$

la longueur de cohérence est :

$$\xi^2(T) = \frac{L}{A(T)} = \frac{L}{\alpha(T-T^*)^2}$$

Comme dans la phase nématique, il est donc possible de définir dans la phase isotrope des temps de corrélation liés aux fluctuations d'ordre :

$$(IV-7) \quad \frac{1}{\tau(q)} = \frac{L}{\eta} [q^2 + \xi^{-2}(T)]$$

Expression des temps de relaxation par fluctuations d'ordre en phase nématique .

Pour deux spins identiques, appartenant à la même molécule, situés à distance internucléaire constante, le temps de relaxation nucléaire spin-réseau est donné par [11] :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{5} \gamma_n^4 \hbar^2 I(I+1) [j_1(\omega) + 4j_2(2\omega)]$$

Pour le calcul des densités spectrales le vecteur internucléaire est supposé parallèle à l'axe moléculaire . En introduisant les fluctuations d'orientation la direction d'orientation instantanée est telle que :

$$\vec{n}(r, t) = \vec{n}_0 + \delta \vec{n}(r, t)$$

Les fluctuations étant faibles, dans l'expression du temps de relaxation seules les contributions de $J_1(\omega)$ sont importantes ; dans $J_2(2\omega)$ les fluctuations d'ordre interviennent au deuxième ordre en δn et les termes correspondants sont négligés .

.../...

La contribution du mode q à la relaxation est proportionnelle à la densité spectrale [19][20] :

$$j_1(q, \omega) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{kT}{K [q^2 + \xi^{-2}(B)]} e^{-\frac{K}{\eta} [q^2 + \xi^{-2}(B)] |t|} e^{-i\omega t} dt$$

Les contributions à la relaxation les plus importantes proviennent des fluctuations dont les temps de corrélation sont voisins de la période nucléaire. Pour les fréquences d'irradiation considérées on peut négliger $1/\xi^2(B)$ devant q^2 [$\xi(B) \neq 10^{-6} \text{ m}$] et :

$$j_1(q, \omega) \propto \frac{kT}{K} \frac{K/\eta}{\left(\frac{K}{\eta} q^2\right)^2 + \omega^2}$$

puisque :

$$j_1(\omega) = \int_0^\infty j_1(q, \omega) 4\pi q^2 dq$$

on obtient finalement :

$$(IV-8) \quad j_1(\omega) \propto \frac{kT}{K} \left(\frac{\eta}{K}\right)^{1/2} \omega^{-1/2}$$

Pour les fluctuations collectives d'orientation l'expression du temps de relaxation spin-réseau devient :

$$T_{1, R.O.}^{-1} \propto A(T) \omega^{-1/2}$$

Cette équation traduit bien les variations expérimentales observées en fonction de la fréquence mais la dépendance liée à la température est supérieure à celle observée. Dans la théorie précédente seules les fluctuations collectives d'orientation des directeurs locaux interviennent dans le mouvement moléculaire ; en fait les résultats de R.P.E. montrent que les grands axes moléculaires possèdent des réorientations thermiques rapides et d'amplitudes importantes par rapport à la direction du champ magnétique appliqué (les paramètres d'ordre varient de 0,3 à 0,8 dans la phase nématique). La superposition de ces mouvements aux fluctuations collectives se traduit [19] pour l'expression du temps de relaxation par l'introduction dans $A(T)$

d'un facteur S^2 dépendant du paramètre d'ordre et d'un terme indépendant de la fréquence :

$$(IV-9) \quad T_{1F.O.}^{-1} \propto A'(T) \omega^{-1/2} + B'(T) \quad ; \quad A'(T) \propto \frac{S^2}{K} kT \left(\frac{\eta}{K} \right)^{1/2}$$

La constante élastique varie, en fonction de la température, de la même façon que S^2 , d'autre part les mesures de viscosité montrent que $T \left(\frac{\eta}{K} \right)^{1/2}$ varie peu avec la température, donc que le coefficient $A'(T)$ a une faible variation avec la température compatible avec les résultats expérimentaux observés pour les mesures de T_1 en phase nématique .

Expression des temps de relaxation par fluctuations d'ordre en phase isotrope

Dans la phase isotrope la longueur de cohérence $\xi(T)$ est de l'ordre de quelques longueurs moléculaires :

- pour les faibles fréquences nucléaires d'après la relation (IV-7) on a :

$$(IV-10) \quad \begin{aligned} \omega_n &\ll \frac{1}{\tau} = \frac{L}{\eta} \frac{1}{\xi^2(T)} \\ j_1(q, \omega) &\propto \frac{kT}{\eta} \frac{1}{\left(\frac{L}{\eta} \right)^2 [q^2 + \xi^{-2}(T)]^2} \\ T_{1F.O.}^{-1} &\propto kT \frac{\eta \xi(T)}{L^2} \end{aligned}$$

$T_{1F.O.}$ est indépendant de la fréquence nucléaire utilisée et son comportement en fonction de la température lié à $\xi(T)$ dépend de $(T - T^*)^{1/2}$.

- pour les fréquences nucléaires élevées on a :

$$\begin{aligned} \omega_n &\gg \frac{1}{\tau} = \frac{L}{\eta} \frac{1}{\xi^2(T)} \\ j_1(q, \omega) &\propto \frac{kT}{\eta} \frac{1}{\omega^2 + \left(\frac{L}{\eta} q^2 \right)^2} \end{aligned}$$

l'expression de cette densité spectrale est semblable à celle obtenue en phase nématique et le temps de relaxation suit une loi de la forme :

$$(IV-11) \quad T_{1 \text{ F.O.}}^{-1} = A''(\tau) \omega^{-1/2} + B''(\tau)$$

Ces résultats montrent la différence observée théoriquement pour la relaxation par fluctuations d'ordre en phase isotrope suivant que la fréquence nucléaire est plus ou moins grande . Suivant l'échelle des paramètres expérimentaux le milieu apparaît comme une phase ordonnée ou un milieu totalement désordonné .

2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - MESURES DES PARAMETRES D'ORDRE

Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre à R.M.N. construit par J.P. IMBAUD [21] fonctionnant dans un champ magnétique de 3400 Gs. Une stabilisation de flux et un contrôle d'homogénéité spatiale permettent d'obtenir une homogénéité de l'ordre de 2 mG pour un échantillon de 1 cm de long et 2 mm de diamètre . Le système de détection est un pont radiofréquence alimenté par un synthétiseur . Le signal est traité à l'aide d'un moyennneur numérique (HP 54803).

Le spectre nucléaire, dans des conditions de moyenne résolution, se compose dans la phase nématique de trois groupes de raies dont la distance varie en fonction de la température (Figure IV-1). La raie centrale est attribuée aux protons des chaines aliphatiques, tandis que les deux raies latérales sont dues au couplage dipolaire intramoléculaire, partiellement moyenné par le mouvement, des protons liés aux cycles benzéniques ; leur séparation est proportionnelle au paramètre d'ordre (voir formule IV-3) A la transition nématique-isotrope l'effet de ce couplage dipolaire disparaît et le spectre en première approximation est constitué par une seule raie (en fait cette raie est constituée de trois groupes correspondants aux faibles déplacements chimiques associés aux divers groupes de protons du radical).

L'évolution en fonction de la température des valeurs des paramètres d'ordre S a déjà été donnée et discutée dans le chapitre III-3-B ; les résultats correspondants ne seront donc pas rappelés ici .

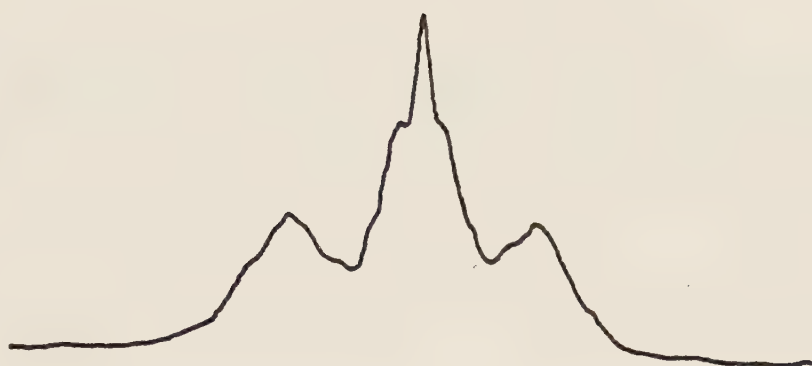
FIGURE IV - 1

Spectres de R.M.N. des protons du M.B.B.A. en phase nématique,
sous des conditions de moyenne résolution .

$$\nu_n \neq 14,4 \text{ MHz} \quad T_c = 315 \text{ K}$$

$$\text{a) : } T - T_c = - 1 \text{ K}$$

$$\text{b) : } T - T_c = - 15 \text{ K}$$



(a)



(b)

FIGURE IV - 1



B - MESURE DES TEMPS DE RELAXATION

Les mesures des temps de relaxation ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de R.M.N. Impulsionnelle Brüker S-XP 60 entre 3,8 MHz et 56 MHz et pour des températures comprises entre 315 K et 374 K .

La mesure du temps de relaxation spin-réseau est effectuée à l'aide de la séquence $\pi/2 - \tau - \pi/2$. L'évolution de l'aimantation longitudinale est donnée par l'équation de BLOCH :

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - e^{-\frac{\tau}{T_1}} \right)$$

Cette courbe est décrite en faisant varier τ depuis 0 jusqu'à plusieurs T_1 en répétant à chaque fois la séquence .

Le temps de relaxation spin-spin est mesuré à l'aide de la séquence de CARR-PURCELL modifiée par MEIBOOM-GILL [22] . Cette séquence est constituée d'une impulsion de préparation de $\pi/2$ suivie de n impulsions de mesure de π déphasées de 90° par rapport à celle de $\pi/2$ et séparées par des temps de $\tau, 2\tau, 2\tau \dots$. Une telle séquence permet de décrire la variation de l'aimantation transversale caractérisée par T_2 :

$$M_x(\tau) = M_0 e^{-\frac{\tau}{T_2}}$$

Dans une telle séquence le T_2 mesuré n'est pas perturbé par la présence d'inhomogénéités du champ magnétique .



3 - RELAXATION DES PROTONS DU M.B.B.A. RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - RELAXATION EN PHASE ISOTROPE

a) ANALYSE DES COURBES D'EVOLUTION DE L'AIMANTATION

Dans la phase isotrope du M.B.B.A. l'évolution de la composante M_z de l'aimantation vers l'équilibre thermodynamique aussi bien que la décroissance de l'aimantation transversale M_x sont caractérisées par des variations, en fonction du temps, non exponentielles. Nous avons attribué cet effet aux relaxations indépendantes de plusieurs groupes de protons au sein de la molécule de cristal liquide. En première approximation nous avons analysé les résultats expérimentaux en décomposant les courbes d'évolution de l'aimantation en deux exponentielles associées respectivement aux temps caractéristiques des protons des groupements phényles $T_1(T_2)$ et à ceux des autres protons de la molécule (essentiellement ceux des chaînes aliphatiques) $T'_1(T'_2)$.

Le signal d'évolution observé est de la forme :

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - K_1 e^{-\frac{t}{T_1}} - K_2 e^{-\frac{t}{T'_1}} \right)$$

$K_1 \# \frac{8}{20}$ représente le nombre de protons liés aux cycles benzéniques par rapport au nombre total de protons.

$K_2 \# \frac{12}{20}$ représente le nombre de protons des chaînes aliphatiques par rapport au nombre total de protons.

L'attribution du caractère non exponentiel des variations de l'aimantation à l'existence dans la molécule de plusieurs groupes de protons relaxant indépendamment, a été confirmée par l'emploi d'une séquence appropriée

.../...

[23] $(\pi, \tau_1^c, \pi) - \tau - \pi/2$; la séquence de préparation consiste en une impulsion de π ; après un temps correspondant au temps τ_1^c du système relaxant le plus vite on applique une autre impulsion de π . Après un temps τ on applique une impulsion de mesure de $\pi/2$. Si T_1^L (temps de relaxation long) $\gg T_1^c$ (temps de relaxation court) le signal évoluera suivant une exponentielle de temps caractéristique T_1^c . L'emploi d'une telle séquence nous a permis de vérifier que dans la phase isotrope la relaxation des protons du M.B.B.A. était bien caractéristique de l'existence de plusieurs groupes de protons relaxant indépendamment .

Dans la mesure des temps de relaxation l'examen des courbes de décroissance montre que si l'on décompose ces courbes en deux exponentielles (ce qui est bien vérifié expérimentalement) le rapport du nombre de protons associés au temps de relaxation le plus long à celui associé au temps de relaxation court était pour le M.B.B.A. de l'ordre de 1,5 tandis qu'il était de l'ordre de 1,8 pour l'E.B.B.A.

Ces résultats nous permettent d'associer aux temps de relaxation les plus longs $T_1'(T_2')$ ceux des protons des chaînes aliphatiques tandis que les temps de relaxation les plus courts $T_1(T_2)$ seront associés aux protons liés aux cycles benzéniques . Ces résultats sont confirmés par les travaux de HAYWARD et Col. [24] par ceux de DYBOWSKI et Col. [25] sur des cristaux liquides partiellement deutérés et par les résultats obtenus au laboratoire sur le cristal liquide p-n-Butyl-p'-Méthoxyazoxybenzène [26] .

Les erreurs, sur les valeurs expérimentales des temps de relaxation, sont relativement importantes dans le cas où les courbes d'évolution de l'aimantation sont décomposées en deux exponentielles dont le rapport des temps caractéristiques est de l'ordre de trois . Afin de réduire l'influence de ces erreurs, sur l'interprétation des résultats expérimentaux, les mécanismes de relaxation seront étudiés d'après les valeurs données par les courbes $T_1(T_2) = f(T)$ obtenues à fréquence constante . Par cette méthode la précision sur les valeurs expérimentales des temps de relaxation est de l'ordre de $\pm 5\%$.

L'étude en fonction de la température montre qu'aux fréquences les

.../...

plus basses ($\nu_n = 3,8 \text{ MHz}$, 5 MHz et $6,25 \text{ MHz}$) les valeurs de T_1 et T_2 d'une part, de T'_1 et T'_2 d'autre part, sont très proches l'une de l'autre dès que la température est supérieure de quelques degrés à la température de clarification (Figure IV-2b). Aux fréquences plus élevées on constate que dans le cas des protons phényles le T_1 se rapproche plus vite du T_2 correspondant que dans le cas des protons des chaînes aliphatiques (Figure IV-2a).

Les courbes représentant les variations des temps de relaxation en fonction de la fréquence (Figures IV-3) montrent que ces variations sont beaucoup plus importantes et ne suivent pas la même loi à basse température qu'à haute température. Ceci suggère que l'analyse des résultats expérimentaux doit être effectuée en supposant qu'il y ait, soit un changement du mécanisme principal de relaxation, soit une superposition de plusieurs mécanismes de relaxation.

b) RELAXATION DES PROTONS DES CHAINES ALIPHATIQUES

Nous avons analysé les résultats expérimentaux en considérant que dans la phase isotrope du M.B.B.A. le temps de relaxation expérimental provenait de divers mécanismes; soit pour la relaxation spin-réseau :

$$(IV-12) \quad T_1'^{-1} \text{ exp.} = T_1'^{-1} \text{ F.O.} + T_1'^{-1} \text{ D.} + T_1'^{-1} \text{ x.}$$

Une expression similaire serait valable pour l'étude des temps de relaxation spin-spin.

$T_1'^{-1} \text{ F.O.}$ représente la contribution à la relaxation provenant des fluctuations d'ordre.

$T_1'^{-1} \text{ D}$ représente la contribution à la relaxation provenant de la self-diffusion.

$T_1'^{-1} \text{ x}$ représente les contributions des autres sources de relaxation éventuellement présentes dans le milieu.

Aux fréquences considérées le temps de relaxation de la diffusion obéit à la loi (Formule IV-5) :

.../...

FIGURES IV - 2

Variations des temps de relaxation des protons du M.B.B.A.,
dans la phase isotrope du cristal liquide, en fonction de T^{-1}

a) $\nu_n = 56 \text{ MHz}$

X : temps de relaxation spin-réseau

O : temps de relaxation spin-spin .

b) $\nu_n = 5 \text{ MHz}$

X : temps de relaxation spin-réseau

O : temps de relaxation spin-spin .

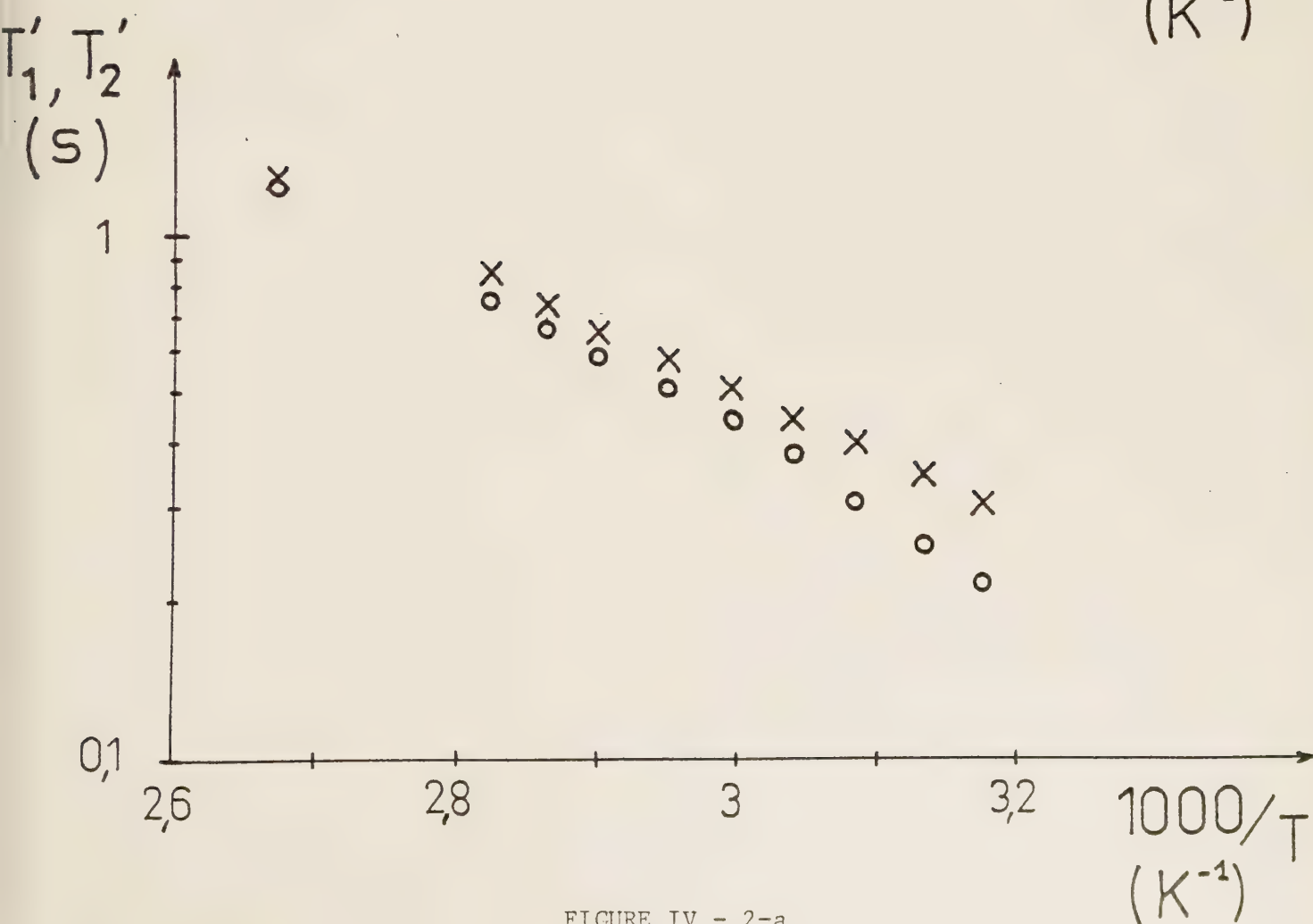
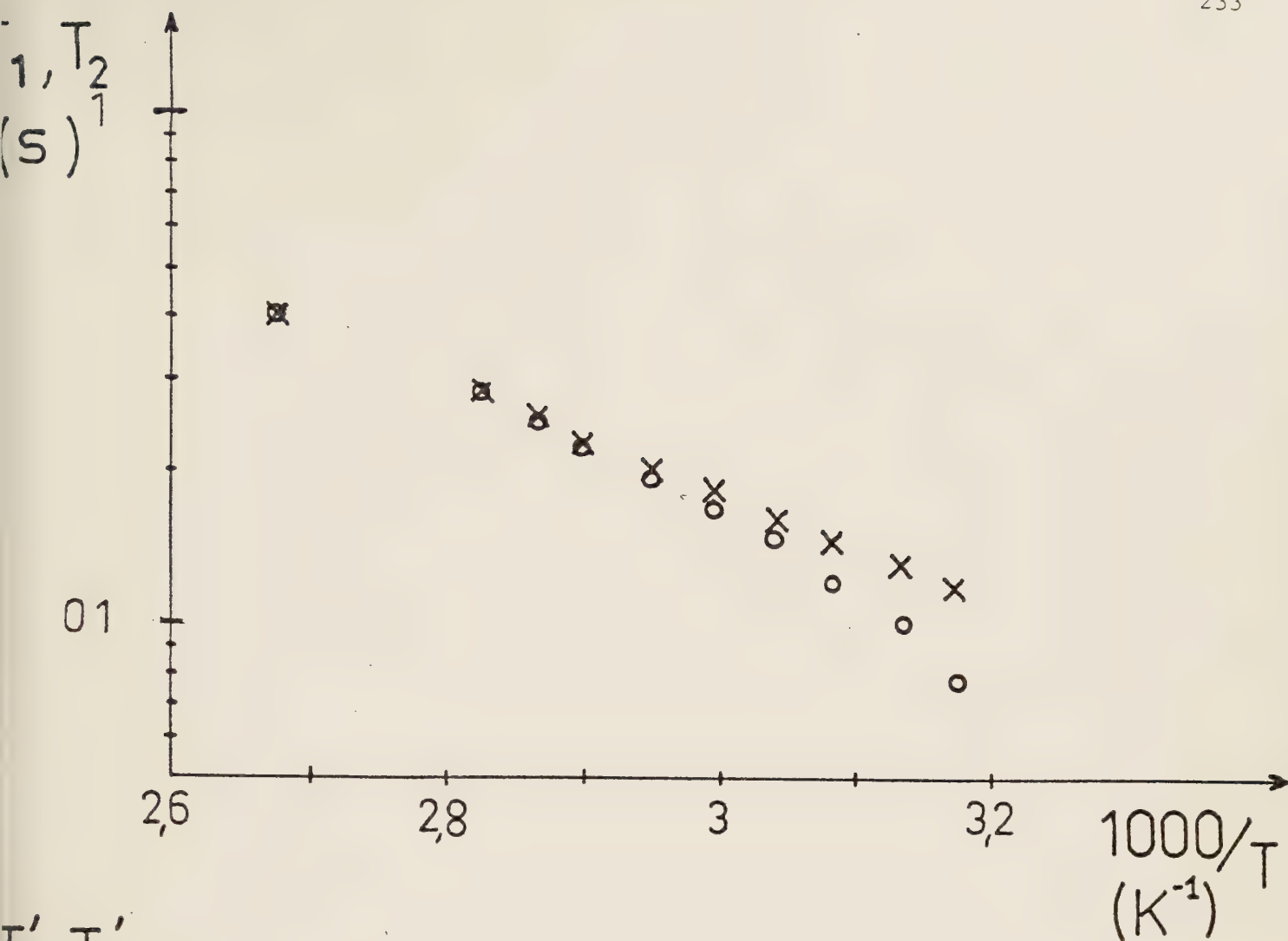


FIGURE IV - 2-a



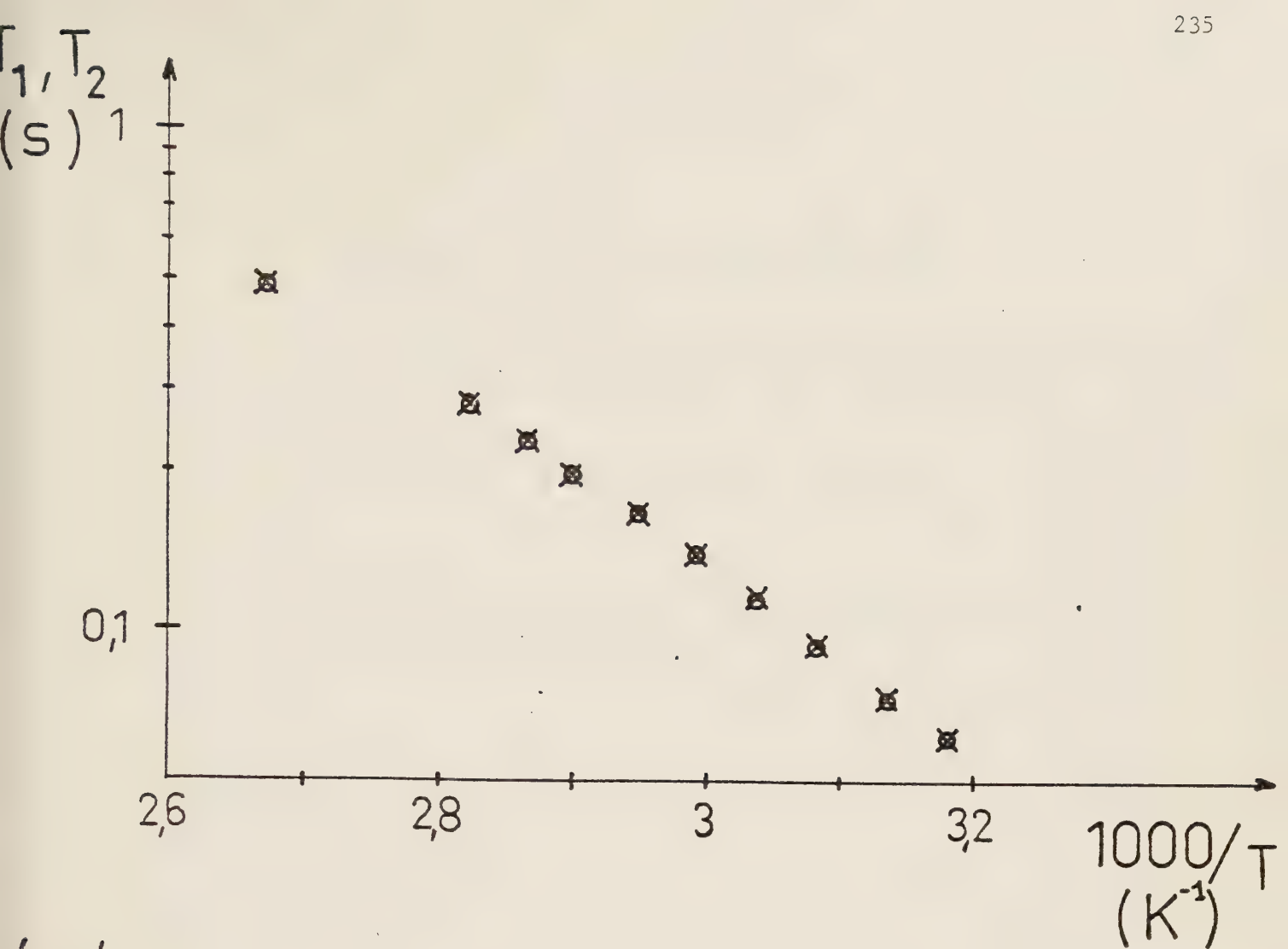


FIGURE IV - 2-b



$$T_1'^{-1}{}_D = C \tau_D \left(1 - 0,706 \tau_D^{1/2} \omega_n^{1/2} \right)$$

La contribution à la relaxation des fluctuations d'ordre est indépendante de la fréquence ou varie suivant la loi : (Formule IV-11)

$$T_1'^{-1}{}_{F.O.} = A''(T) \omega_n^{-1/2} + B''(T)$$

D'autre part dans la phase isotrope la longueur de corrélation pour ces fluctuations suit d'après la théorie de DE GENNES [7] une loi en fonction de la température de la forme :

$$\xi(T) = \left(\frac{L}{a} \right)^{1/2} (T - T^*)^{-\gamma/2}$$

Des études de diffusion de la lumière dans la phase isotrope du M.B.B.A. [27] ont montré que $\gamma = 1$ tandis que $T^* \neq T_c - 1 \text{ K}$. Par cette technique les valeurs de $\xi(T)$ mesurées pour $T > T_c + 30 \text{ K}$ confirment qu'alors $\xi(T)$ dévient de l'ordre de grandeur des longueurs moléculaires. Dans de telles conditions les fluctuations collectives de l'ordre local disparaissent ; la variation en fonction de la fréquence des temps de relaxation ne dépend plus de ce mécanisme.

Les résultats portés sur la figure IV-3a montrent qu'à haute température les temps de relaxation spin-réseau des protons des chaînes aliphatiques suivent une loi en fonction de la fréquence caractéristique d'un processus commandé essentiellement par la diffusion moléculaire. Pour $T \geq 339 \text{ K}$:

$$T_1'^{-1}{}_{exp.} \neq T_1'^{-1}{}_D = C \tau_D \left(1 - 0,706 \tau_D^{1/2} \omega_n^{1/2} \right)$$

Le temps de corrélation de la diffusion moléculaire τ_D suit comme celà a été montré par des mesures du coefficient de diffusion [28], une loi en fonction de la température de la forme :

$$(IV-13) \quad \tau_D = \tau_{D0} \exp \left(-\frac{E}{kT} \right)$$

E est l'énergie d'activation pour la diffusion moléculaire.

.../...

FIGURES IV - 3

Variations des temps de relaxation des protons du M.B.B.A.
dans la phase isotrope du cristal liquide, pour diverses tem-
pératures, en fonction de $\nu_n^{1/2}$

- a) Relaxation spin-réseau des protons des chaines aliphatiques,
 les courbes  représentent les variations extrapolées
 pour la contribution à la relaxation du
 mécanisme de diffusion.
- b) Relaxation spin-spin des protons des chaines aliphatiques ,
 les courbes  représentent les variations extrapolées
 pour la contribution à la relaxation du
 mécanisme de diffusion.
- c) Relaxation spin-réseau des protons liés aux cycles benzéniques.
- d) Relaxation spin-spin des protons liés aux cycles benzéniques .

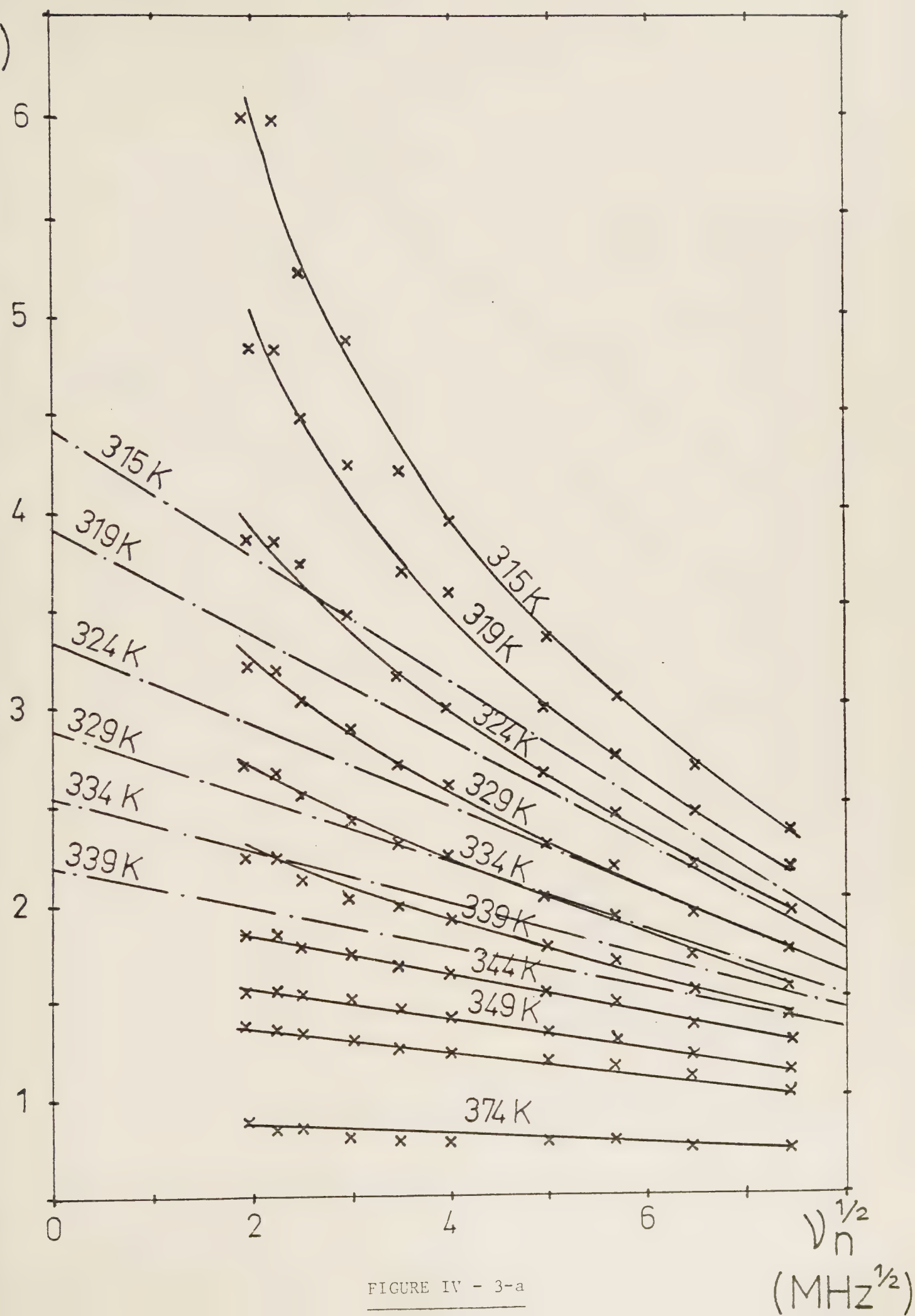
T_1^{-1}
 (s^{-1})


FIGURE IV - 3-a



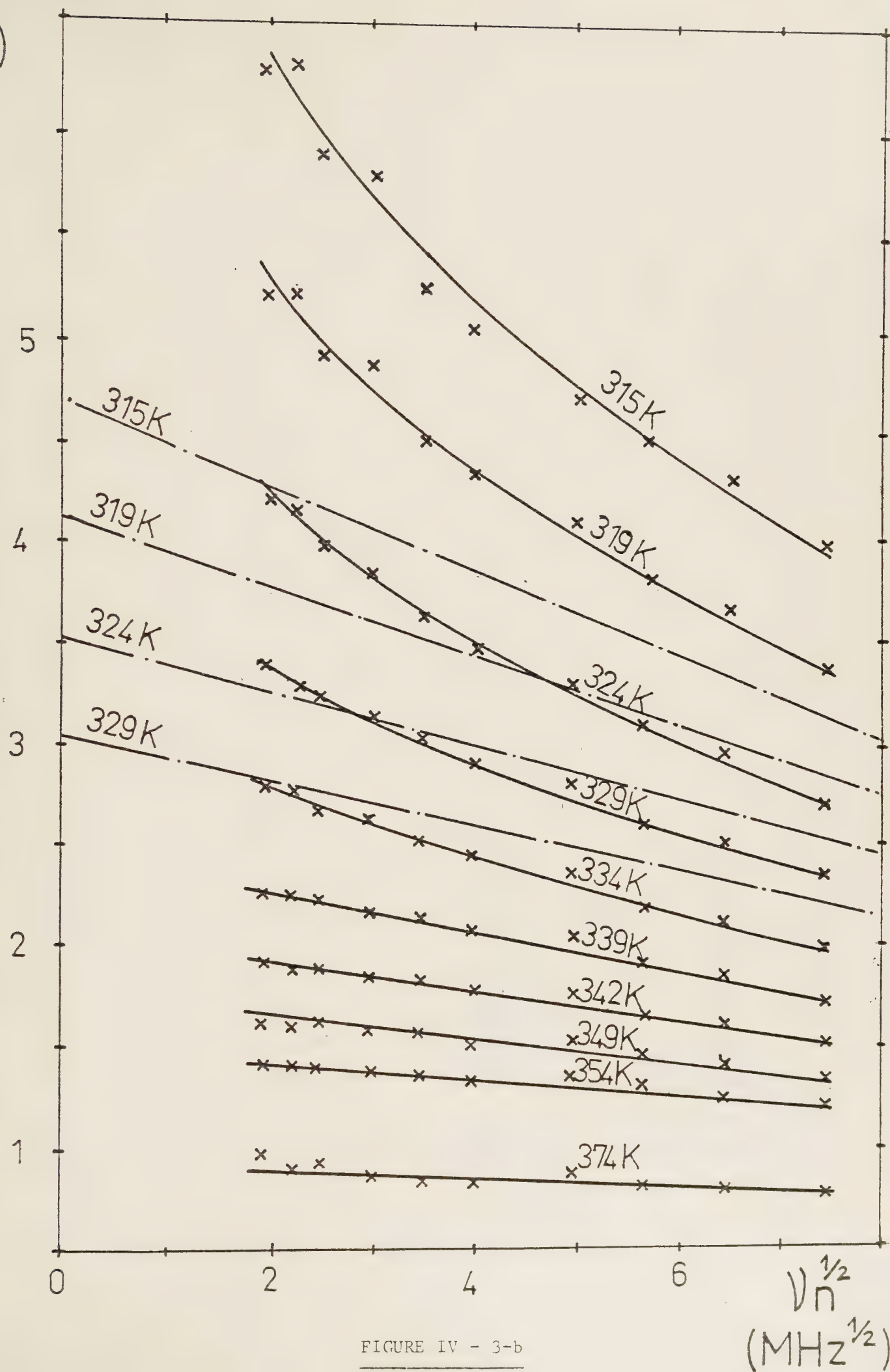
10^2
 s^{-1}


FIGURE IV - 3-b



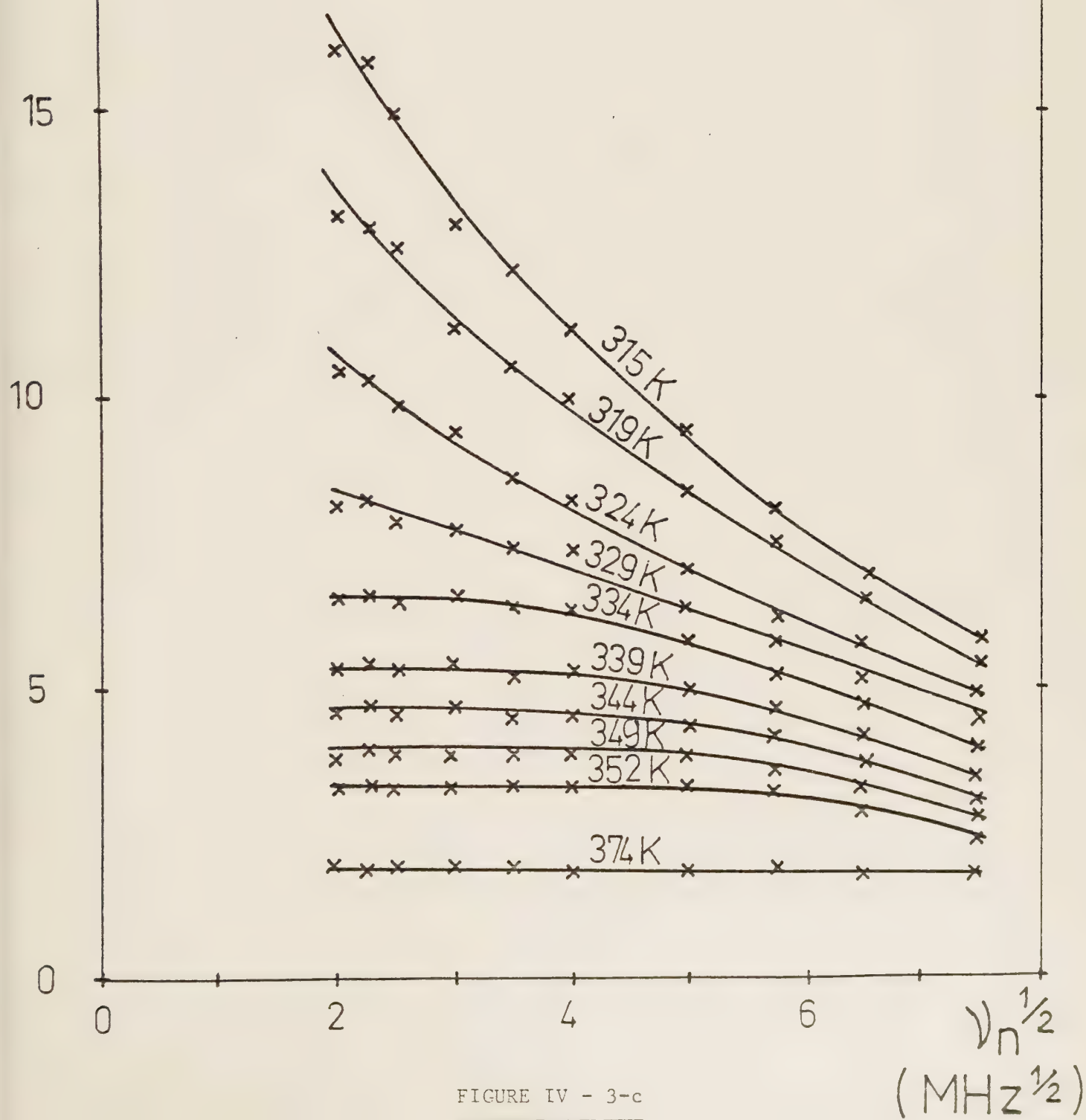
T_1^{-1}
 (s^{-1})


FIGURE IV - 3-c



T_2^{-1}
(s^{-1})

20

15

10

5

0

0

2

4

6

$\nu n^{1/2}$

($MHz^{1/2}$)

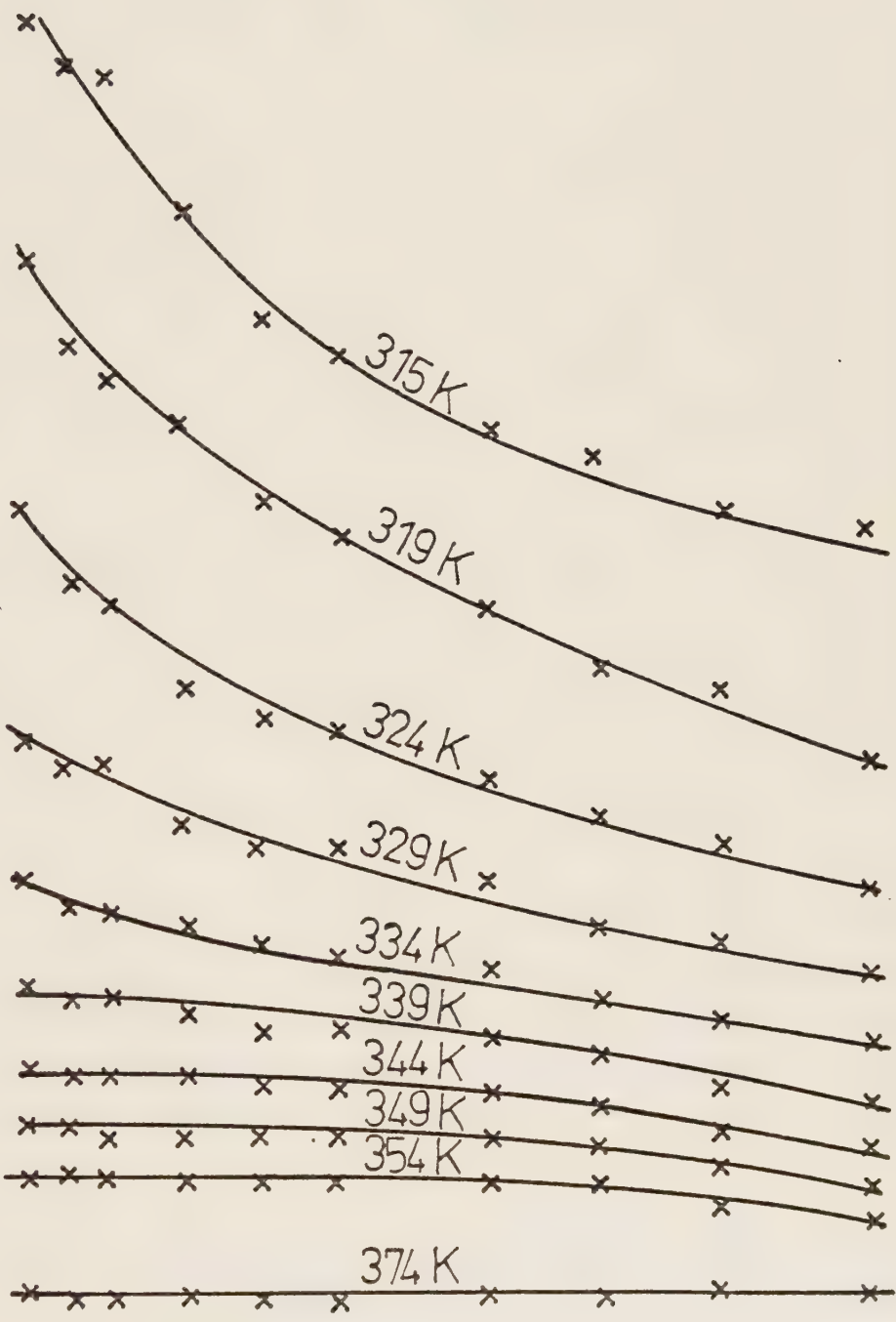


FIGURE IV - 3-d



Pour $T \geq 339$ K à partir des courbes IV-3a ou des courbes représentant $T_1'^{-1}$ à fréquence fixe en fonction de la température, il est possible de déterminer l'énergie d'activation de la diffusion : $E \neq -6,4 \pm 0,3$ kcal/mole . Cette valeur est tout à fait compatible avec celle déterminée par les mesures du coefficient de diffusion [28] ($E = -6$ kcal/mole).

A partir de l'expression de $T_1'^{-1}$ et de la variation de τ_D en fonction de la température on peut calculer la contribution du mécanisme de diffusion près de la transition (Figure IV-3a) . Si l'on enlève cette contribution aux valeurs expérimentales de $T_1'^{-1}$ on constate que la contribution restante suit une loi de la forme $A''(T) \omega^{-1/2} + B''(T)$ (Figure IV-4a) qui correspond à un mécanisme de relaxation par fluctuations d'ordre . Dans la phase isotrope du M.B.B.A. le terme indépendant de la fréquence $B''(t)$ est voisin de zéro .

Une analyse semblable peut être réalisée pour les temps de relaxation spin-spin :

La contribution à la relaxation spin-spin du mécanisme de diffusion suit alors une loi en fréquence de la forme :

$$(IV-14) \quad T_2'^{-1} = C \tau_D \left(1 - 0,415 \omega^{1/2} \tau_D^{1/2} \right)$$

De la même façon on constate (Figure IV-3b) qu'à haute température , seul existe un mécanisme de relaxation par diffusion intermoléculaire ; la contribution de ce mécanisme peut aussi être calculée près de la transition et comme dans le cas du T_1' la relaxation spin-spin s'analyse en superposant les contributions provenant de la diffusion et des fluctuations d'ordre (Figure IV-4b).

D'autre part dans la limite du rétrécissement extrême les valeurs expérimentales, pour les divers mécanismes de relaxation, sont pratiquement égales pour les temps de relaxation spin-spin et spin-réseau .

Les valeurs des temps de corrélation, associées au mouvement de

.../...

FIGURES IV - 4

Contribution, à la relaxation en phase isotrope des protons
des chaînes aliphatiques du M.B.B.A., du mécanisme de fluc-
tuations d'ordre .

a) Relaxation spin-réseau

b) Relaxation spin-spin .

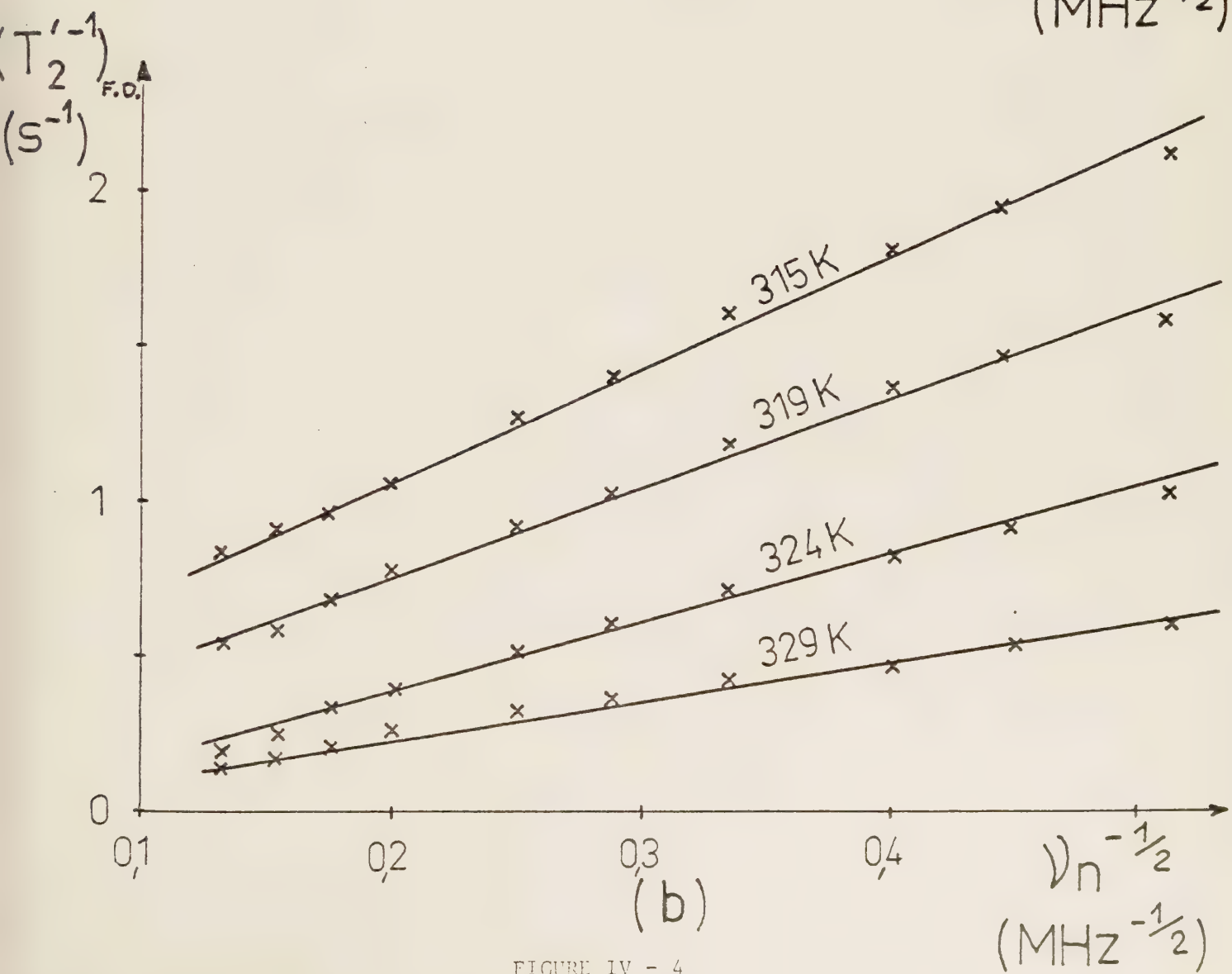
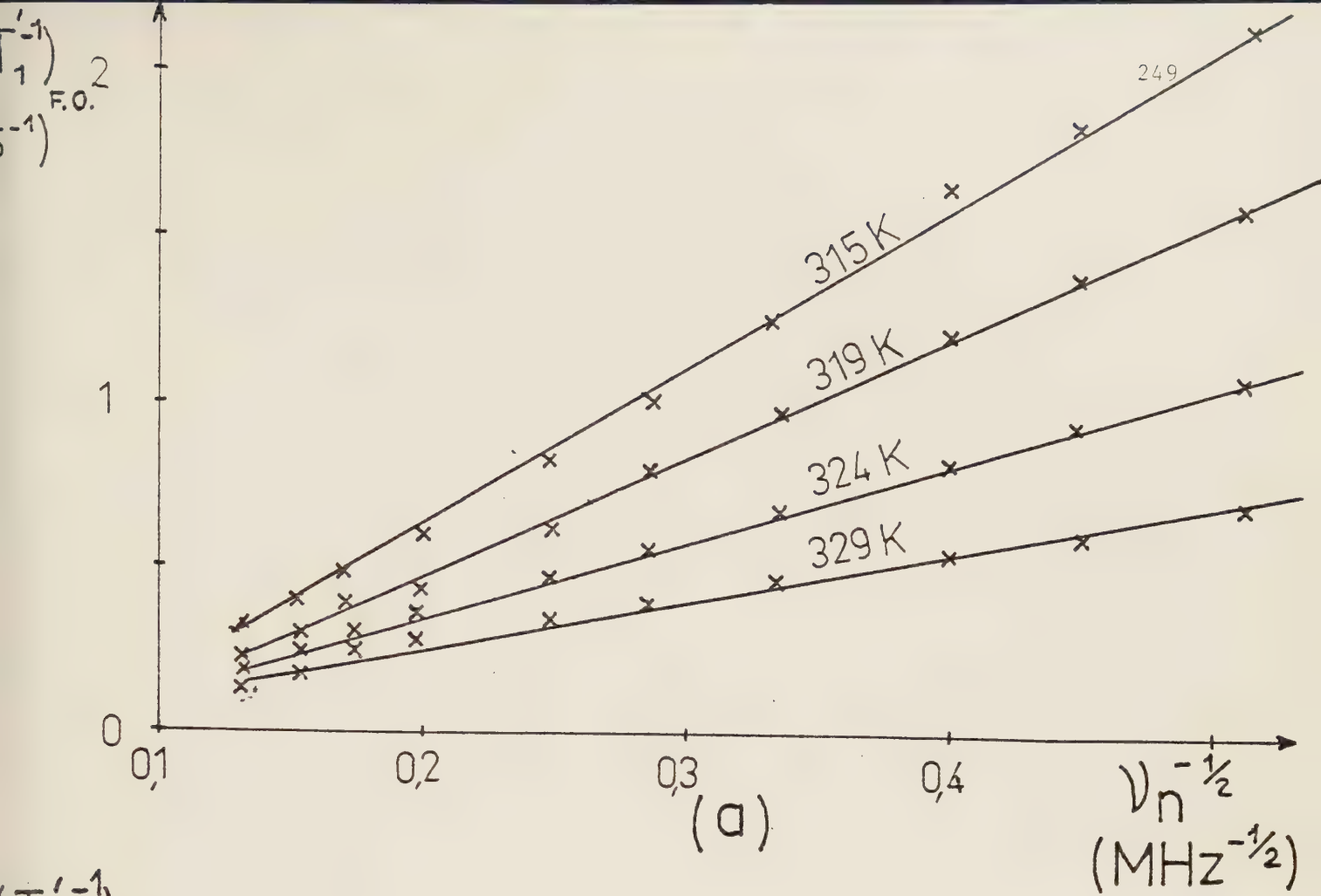
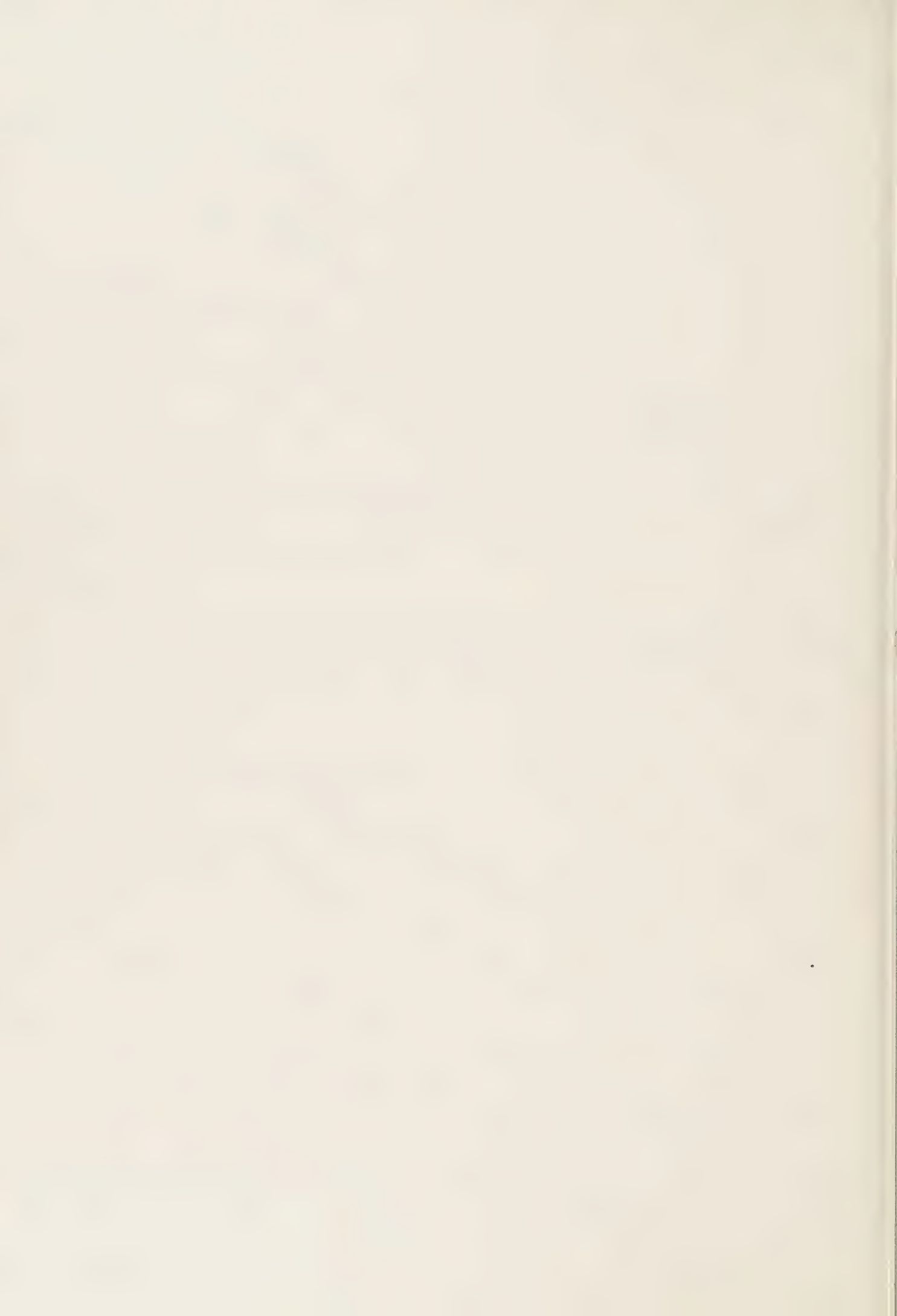


FIGURE IV - 4



diffusion calculées à partir de $T_2'^{-1}$ ou de $T_1'^{-1}$ sont elles aussi identiques dans la limite des erreurs expérimentales (voir tableau IV-1).

c) RELAXATION DES PROTONS LIÉS AUX CYCLES BENZENIQUES

Les variations de T_1^{-1} et de T_2^{-1} en fonction de la fréquence (Figures IV-3c, IV-3d) montrent qu'ici les mouvements moléculaires responsables de la relaxation sont plus complexes que pour les protons des chaînes aliphatiques .

A haute température en particulier la seule relaxation par diffusion moléculaire ne permet pas d'expliquer les courbes expérimentales . Aux fréquences les plus basses le processus de relaxation principal donne une contribution indépendante de la fréquence . Pour ces températures aux fréquences plus élevées on observe une décroissance relativement importante de T_1^{-1} et T_2^{-1} en fonction de la fréquence .

Qualitativement ces variations peuvent être attribuées à la superposition, aux deux mécanismes décrits pour les protons des chaînes aliphatiques, d'un mécanisme de relaxation provenant d'une rotation rapide des cycles benzéniques par rapport à leurs axes para . Des travaux récents [6] , couvrant une gamme de fréquences nucléaires très étendue (de 2 kHz à 270 MHz) mais ne séparant pas les effets dûs aux divers protons, ont confirmé que la diffusion rotationnelle apportait une contribution importante aux mécanismes de relaxation en phase nématique comme en phase isotrope . Pour la gamme de fréquences nucléaires que nous avons utilisée la séparation quantitative des divers mécanismes à partir des résultats expérimentaux est très délicate lorsque plus de deux sources de relaxation existent . Cependant les variations importantes de T_1^{-1} , en fonction de la fréquence, pour les températures proches de la transition indiquent que la relaxation par fluctuations d'ordre est une source de relaxation importante des protons liés aux cycles benzéniques .

TABLEAU IV - 1 ---

Valeurs du temps de corrélation, associé à la diffusion
moléculaire, pour les protons des chaînes aliphatiques .

(a) Déterminés à partir de la relaxation spin-réseau .

(b) Déterminés à partir de la relaxation spin-spin .

(1) Valeurs mesurées d'après l'évolution du temps de relaxation en fonction de la fréquence.

(2) Valeurs calculées à partir d'une loi d'évolution de τ_D , en fonction de la température, de la forme :

$$\tau_D = \tau_{D0} e^{-E/kT} \quad \text{avec } E = -6,4 \text{ K cal/mole}$$

(a)

T (K)	$T_1^{-1} \neq C\tau_D$ ($\omega_n = 0$) (s ⁻¹)	τ_D (s)
374	0,92	$2,5 \cdot 10^{-10}$ (1)
354	1,49	$5,6 \cdot 10^{-10}$ (1)
349	1,7	$6,2 \cdot 10^{-10}$ (1)
344	2,05	$7,63 \cdot 10^{-10}$ (1)
339	2,2	$8,35 \cdot 10^{-10}$ (2)
334	2,6	$9,62 \cdot 10^{-10}$ (2)
329	2,9	$1,1 \cdot 10^{-9}$ (2)
324	3,36	$1,3 \cdot 10^{-9}$ (2)
319	3,94	$1,5 \cdot 10^{-9}$ (2)
315	4,46	$1,7 \cdot 10^{-9}$ (2)

(b)

T (K)	$T_2^{-1} \neq C\tau_D$ ($\omega_n = 0$) (s ⁻¹)	τ_D (s)
374	0,98	$2,6 \cdot 10^{-10}$ (1)
354	1,5	$5,6 \cdot 10^{-10}$ (1)
349	1,8	$6,5 \cdot 10^{-10}$ (1)
344	2,05	$7,6 \cdot 10^{-10}$ (1)
339	2,4	$9 \cdot 10^{-10}$ (1)
334	2,66	$9,8 \cdot 10^{-10}$ (2)
329	3,05	$1,2 \cdot 10^{-9}$ (2)
324	3,54	$1,35 \cdot 10^{-9}$ (2)
319	4,13	$1,58 \cdot 10^{-9}$ (2)
315	4,7	$1,8 \cdot 10^{-9}$ (2)

TABLEAU IV - 1

B - RELAXATION EN PHASE NEMATIQUE

Les expériences que nous avons réalisées dans la phase nématique du M.B.B.A. ont montré que dans cette phase les courbes d'évolution des aimantations longitudinales et transversales étaient exponentielles et qu'il n'était plus alors possible de séparer les contributions à la relaxation des divers groupes de protons de la molécule. En effet dans la phase nématique l'interaction dipolaire entre les divers groupes de protons de la molécule n'est plus moyennée à zéro et crée ainsi une interaction importante entre ces groupes de protons ; il y a donc transfert de l'énergie d'un groupe à l'autre et apparition d'un seul temps de relaxation ; c'est le phénomène de la diffusion de spin.

D'autre part dans cette phase de nombreuses études de la relaxation sont données dans la littérature [6][10][28][29] et il ne nous est pas apparu judicieux de refaire systématiquement toutes les mesures. Nous allons simplement rappeler brièvement ici les principaux résultats. Dans la phase nématique du M.B.B.A. les études du T_1 en fonction de la fréquence montrent que le mécanisme de relaxation provient essentiellement des fluctuations collectives de l'ordre de longue portée. Cependant il a été noté [10] que l'on devait pour expliquer les résultats expérimentaux introduire une coupure de ces modes hydrodynamiques correspondant expérimentalement à des fréquences nucléaires de l'ordre de $\nu_{nc} = 80$ MHz. Cette fréquence de coupure correspond à des modes caractérisés par une longueur d'onde $\lambda_c = 30$ Å qui est de l'ordre des longueurs moléculaires dans le M.B.B.A. ($q_c = 2\pi / \lambda_c$; $q_c = \sqrt{\frac{\eta\omega_c}{K}}$). Une étude [30] sur des cristaux liquides partiellement deutérés a montré que la relaxation des deutérons des chaînes aliphatiques était essentiellement due au phénomène des fluctuations d'ordre. Les travaux de GRAF et Col. [6] dans une gamme étendue de fréquences nucléaires mettent eux aussi en évidence le mécanisme de relaxation par fluctuations d'ordre mais lui associent des mécanismes de relaxation par diffusion de translation et par diffusion rotationnelle.

.../...

4 - CONCLUSION DE LA PARTIE IV

Dans la phase isotrope du M.B.B.A. nous avons analysé le caractère non exponentiel des courbes d'évolution de l'aimantation qui jusqu'à présent n'avait que très peu retenu l'attention des expérimentateurs ; à notre connaissance il existe une seule étude à fréquence fixe en dehors de celle décrite dans ce mémoire . Cette méthode permet de caractériser indépendamment les mouvements moléculaires des protons des chaînes et ceux des protons liés aux cycles benzéniques . Les résultats expérimentaux ont permis d'interpréter la relaxation des protons des chaînes aliphatiques par deux mécanismes de relaxation : la diffusion moléculaire et les mouvements collectifs de fluctuations d'ordre . Pour les protons liés aux cycles benzéniques il faut ajouter aux contributions précédentes celle de la relaxation par réorientation moléculaire .

Une caractérisation plus rigoureuse du comportement moléculaire, dans les chaînes aliphatiques en particulier, pourrait être réalisée à partir d'échantillons sélectivement deutérés pour lesquels la relaxation de chacun des maillons de la chaîne pourrait être étudiée séparément avec précision . On pourrait également utiliser une "famille" de cristaux liquides possédant des nombres d'atomes de carbone différents dans les chaînes aliphatiques ; ceci permettrait d'observer l'influence de la longueur des chaînes sur la relaxation nucléaire .



BIBLIOGRAPHIE

- [1] LEE Y.S., HSU Y.Y., DOLPHIN D.H., A.S.C. Symposium on ordered fluids and Liq. Cryst. , Chicago (1973)
- [2] DELOCHE B., CHARVOLIN J., LIEBERT L., STRZELECKI , Vème Conférence Internationale sur les Cristaux Liquides, Stockholm (1974)
- [3] LOSCHE A., XIXth Congress Ampere, Heidelberg (1976)
- [4] DONG R.Y., FORBES W.F., PINTAR M.M., J. Chem. Phys. 55, 145 (1971)
- [5] WATKINS C.L., JOHNSON C.S., J. Phys. Chem. 75, 2452 (1971)
- [6] GRAF Y., REINHART K.F., NOACK F., STOHRER M., XIXth Congress Ampere, Heidelberg (1976)
- [7] DE GENNES P.G., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 12, 193 (1971)
- [8] CABANE B., 8th Colloquium on N.M.R. Spectroscopy , Aachen (1971)
- [9] DONG R.Y., J. Magn. Reson., 7, 60 (1972)
- [10] DOANE J.W., TARR C.E., NICKERSON A., Phys. Rev. Lett., 33, 620 (1974)
- [11] ABRAGAM A., The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press London (1961)
- [12] WEBER, Ann. Phys. 3,1 (1959)
- [13] TORREY H.C., Phys. Rev., 92, 962 (1953)
- [14] AYANT Y., BELORIZKY E., ALIZON J., GALLICE J., J. Phys. 36, 991 (1975)
- [15] HARMON J.F., MULLER B.H., Phys. Rev. 182, 400 (1969)
- [16] VILFAN M., ŽUMER S., XIXth Congress Ampere , Heidelberg (1976)
- [17] DE GENNES P.G., The Physics of Liquid crystals, Clarendon Press, Oxford (1974)

- [18] GROUPE D'ETUDE DES CRISTAUX LIQUIDES (Orsay), J. Chem. Phys. 51,816 (1969)
- [19] DOANE J.W., JOHNSON D.L., Chem. Phys. Lett. 6, 291 (1970)
- [20] PINCUS , Solid State Comm. V, 7 (1969)
- [21] IMBAUD J.P., Thèse, Université de Clermont-Ferrand (1966)
- [22] MEIBOON S., GILL D., Rev. Sci. Instrum. 29, 688 (1958)
- [23] MATHE J.C., Thèse de 3ème cycle, Clermont-Ferrand (1976)
- [24] HAYWARD R.I., PACKER K.J., Mol. Phys. 26, 1533 (1973)
- [25] DYBOWSKI C.R., SMITH B.A., WADE C.G., J. Phys. Chem., 75, 3834 (1971)
- [26] VIALLE C., Thèse de 3ème cycle, Clermont-Ferrand (1976)
- [27] STINSON T.W., LITSTER J.D., Phys. Rev. Lett., 30, 688 (1973)
- [28] VILFAN M., BLINC R., DOANE J.W., Solid. State Comm. 11, 1073 (1972)
- [29] DONG R.Y., FORBES W.F., PINTAR M.M., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 16, 213 (1972)
- [30] EMSLEY J.W., LINDON J.C., LUCKHURST G.R., Mol. Phys. 32, 1187 (1976)



CONCLUSION



Les méthodes de Résonance Magnétique (Résonance Magnétique Nucléaire et Résonance Paramagnétique Electronique) permettent une analyse approfondie des mouvements moléculaires dans les solutions fluides .

La Résonance Magnétique Nucléaire nous a permis dans la phase isotrope de cristaux liquides tels que le M.B.B.A. de séparer la contribution à la relaxation provenant des protons des chaines aliphatiques de celle des protons liés aux cycles benzéniques . Pour les protons des chaines, la relaxation nucléaire s'interprète en superposant à la diffusion moléculaire, aux températures proches de la transition : $T - T_c \leq 20$ K, la relaxation due aux mouvements collectifs de fluctuation des directeurs. Pour les protons liés aux cycles benzéniques, il faut ajouter aux contributions précédentes celle de la relaxation par réorientation moléculaire rapide autour des axes para de ces cycles benzéniques .

La diversité des mouvements intervenant dans la relaxation nucléaire et la complexité de la forme des courbes d'évolution des aimantations longitudinale et transversale rend particulièrement délicate l'interprétation des résultats expérimentaux ; d'autre part certains mouvements tels que les fluctuations rapides d'orientation des axes moléculaires par rapport au directeur sont difficilement analysables par les techniques de R.M.N.

L'étude de la relaxation électronique anisotrope permet de caractériser, par l'analyse des spectres de R.P.E. de sondes radicalaires dissoutes, l'anisotropie de réorientation moléculaire de ces sondes . Si les radicaux dissous ne perturbent pas la structure locale du milieu et si d'autre part ils s'orientent correctement dans celui-ci, l'étude de leurs mouvements moléculaires permet d'analyser indirectement les structures des milieux dans lesquels ils sont dissous ainsi que les interactions éventuelles entre les sondes radicalaires et le milieu .

Ces interactions peuvent avoir une influence directe sur la géométrie de l'entité radicalaire diffusant dans le milieu ; c'est la solvation par liaison hydrogène qui peut se traduire par une augmentation du rayon moyen de cette entité radicalaire mais aussi par une modification de

sa forme si la solvatation se fait de façon anisotrope . Les études à haute température, lorsque les termes non séculaires de la relaxation ne sont plus négligeables, montrent que la diffusion moléculaire du TANO, dans des milieux tels que le D.M.F. ou l'éthanol et le butanol, s'éloigne d'une simple diffusion moléculaire du type de DEBYE : les densités spectrales non séculaires étant de la forme :

$$J_{\ell m}(\omega) = \frac{1}{5} \frac{\tau_{2m}}{1 + \varepsilon \omega^2 \tau_{2m}^2}$$

Lorsque des sondes radicalaires relativement rigides et de forme cylindrique, telles que le 2,2,6,6 tétraméthyl 4-(C_nH_{2n+1} O -)benzoyl amino pipéridine 1-oxyl, sont dissoutes dans des solvants dont les molécules sont elles-mêmes anisotropes et partiellement rigides, des forces orientationnelles locales provenant de la structure, à l'échelle microscopique du solvant, perturbent les mouvements moléculaires des sondes en gênant la libre rotation de leurs grands axes moléculaires . Nous avons en particulier mis en évidence la similitude des réorientations moléculaires dans des solvants tels que l'octyl benzyl et le diéthyl benzyl et dans les phases isotropes de cristaux liquides tels que le M.B.B.A. et l'E.B.B.A.

Pour ces molécules allongées et partiellement rigides, les barrières orientationnelles sont trop élevées pour permettre une réorientation individuelle ; les réorientations du grand axe moléculaire de la sonde interviennent par des mouvements collectifs avec ceux des quelques molécules qui sont les plus proches du radical .

Dans les phases nématiques de ces cristaux liquides les sondes radicalaires : 2,2,6,6, tétraméthyl 4-(C_nH_{2n+1} O -)benzoylamino pipéridine 1-oxyl (radicaux III), permettent une étude approfondie des interactions orientationnelles d'impuretés dissoutes dans le milieu . Des potentiels d'orientation du type de ceux décrits par HUMPHRIES et Col. $U = \bar{u}_2 (\bar{P}_2 \bar{P}_2 + \lambda \bar{P}_4 \bar{P}_4)$ donnent une interprétation satisfaisante de l'ordre de ces sondes radicalaires dissoutes en phase nématique .

L'analyse des fluctuations, par rapport au directeur, des grands axes moléculaires de ces sondes met indirectement en évidence l'absence de discontinuités microscopiques importantes des structures des cristaux liquides de part et d'autre du point de clarification. En présence de potentiels d'orientation de la forme $U = \bar{u}_2 (\bar{P}_2 P_2 + \lambda \bar{P}_4 P_4)$ l'évolution, en fonction de la température, des temps de corrélation de la réorientation moléculaire de sondes dissoutes dans la phase nématique de l'E.B.B.A., suit une loi similaire à celle des coefficients de viscosité de la mésophase .

.

Pour la R.P.E. l'emploi de sondes radicalaires deutérées permettrait de faciliter l'exploitation des spectres expérimentaux et en particulier, lorsque les élargissements des raies, dûs à la relaxation électronique anisotrope sont très faibles, d'analyser avec plus de précision la diffusion moléculaire dans des milieux très peu visqueux . Il serait intéressant d'étendre l'analyse des structures locales et de comparer celles existant dans des milieux dont les molécules possèdent des cycles benzéniques à celles qui existent éventuellement dans les chaînes carbonées telles que les alcanes, les carbures acétyléniques, les carbures éthyléniques ou certains alcools correspondants . Ces études ainsi que celles des anisotropies de réorientation et de temps de corrélation dans les phases nématiques pourraient être complétées par l'analyse de l'influence , sur les spectres expérimentaux de R.P.E. des interactions d'orientation entre les molécules de solvant et des sondes radicalaires dissoutes, très rigides, telles que les nitroxydes 3-spiro-(2'-N-oxy-3',3'diméthyl-oxazolidine)5 α -androstane ou cholestane.

L'investigation par R.M.N. des mouvements moléculaires dans les cristaux liquides pourrait être affinée par l'utilisation de cristaux liquides partiellement deutérés qui permettraient de séparer les contributions relatives, à la relaxation, des divers groupements de la molécule .

!-!-!-!-!-!-!-!-!-!





ANNEXES



ANNEXE I : DÉTERMINATION DE LA MATRICE DE RELAXATION

Soit un système de spins en faible interaction avec le réseau ; l'état du système est décrit par la matrice densité ρ . L'élément diagonal $\rho_{\alpha\alpha}$ de la matrice densité représente la probabilité d'occupation de l'état $|\alpha\rangle$.

L'Hamiltonien du système que nous considérons se compose d'une partie indépendante du temps $\mathcal{H}_0$ et d'un Hamiltonien perturbateur $\mathcal{H}_1(t)$ dépendant du temps

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t)$$

L'équation d'évolution de la matrice densité $\rho(t)$ est donnée par [1] :

$$(A-1) \quad \frac{d\rho}{dt} = -i\hbar^{-1} [\mathcal{H}, \rho]$$

Dans la représentation interaction où :

$$\rho^\# = e^{i\hbar^{-1}\mathcal{H}_0 t} \rho e^{-i\hbar^{-1}\mathcal{H}_0 t} \quad ; \quad \mathcal{H}_1^\#(t) = e^{i\hbar^{-1}\mathcal{H}_0 t} \mathcal{H}_1(t) e^{-i\hbar^{-1}\mathcal{H}_0 t}$$

Cette équation d'évolution de la matrice densité montre que dans la représentation interaction tout se passe comme si le système n'était soumis qu'à l'action de la faible perturbation $\mathcal{H}_1(t)$; la matrice densité dans cette représentation variera donc lentement.

L'intégration de l'équation (A-1) donne :

$$\rho^\#(t) - \rho^\#(0) = i\hbar^{-1} \int_0^t [\rho^\#(t'), \mathcal{H}_1^\#(t')] dt'$$

.../...

En procédant par itérations successives et en se limitant au second ordre puisque les variations de $\rho^\#(t)$ sont lentes, on obtient :

$$\rho^\#(t) - \rho^\#(0) = i\hbar^{-1} \int_0^t [\rho^\#(0), \mathcal{H}_1^\#(t')] dt' \\ + (i\hbar^{-1})^2 \int_0^t \int_0^{t'} \left[[\rho^\#(0), \mathcal{H}_1^\#(t'')] , \mathcal{H}_1^\#(t') \right] dt' dt''$$

La dérivée s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \rho^\#(t) = i\hbar^{-1} [\rho^\#(0), \mathcal{H}_1^\#(t)] + (i\hbar^{-1})^2 \int_0^t \left[[\rho^\#(0), \mathcal{H}_1^\#(t')] , \mathcal{H}_1^\#(t) \right] dt'$$

Dans le cas où la variation de $\mathcal{H}_1(t)$ est supposée pouvoir être décrite par un processus de mouvements aléatoires stationnaires [2][3], il est possible de calculer les éléments de matrice de l'expression précédente :

$$\frac{d}{dt} \rho_{\alpha\alpha'}^\#(t) = i\hbar^{-1} \sum_{\beta} \left(\rho_{\alpha\beta}^\#(0) \mathcal{H}_{1\beta\alpha'}^\#(t) - \mathcal{H}_{1\alpha\beta}^\#(t) \rho_{\beta\alpha'}^\#(0) \right) \\ + (i\hbar^{-1})^2 \int_0^t \sum_{\beta\beta'} \left\{ \rho_{\alpha\beta}^\#(0) \mathcal{H}_{1\beta\beta'}^\#(t') \mathcal{H}_{1\beta'\alpha'}^\#(t) - \mathcal{H}_{1\alpha\beta}^\#(t') \rho_{\beta\beta'}^\#(0) \mathcal{H}_{1\beta'\alpha'}^\#(t) \right. \\ \left. - \mathcal{H}_{1\alpha\beta}^\#(t) \rho_{\beta\beta'}^\#(0) \mathcal{H}_{1\beta'\alpha'}^\#(t') + \mathcal{H}_{1\alpha\beta}^\#(t) \mathcal{H}_{1\beta\beta'}^\#(t') \rho_{\beta'\alpha'}^\#(0) \right\} dt'$$

Sachant que :

$$\mathcal{H}_{1\alpha\alpha'}^\#(t) = e^{i\hbar^{-1}(E_\alpha - E_{\alpha'})t} \mathcal{H}_{1\alpha\alpha'}^\#(0)$$

on obtient :

$$\frac{d}{dt} \rho_{\alpha\alpha'}^\#(t) = i\hbar^{-1} \sum_{\beta} \left(\rho_{\alpha\beta}^\#(0) e^{i\hbar^{-1}(E_\beta - E_{\alpha'})t} \mathcal{H}_{1\beta\alpha'}^\#(0) e^{i\hbar^{-1}(E_\alpha - E_\beta)t} \mathcal{H}_{1\alpha\beta}^\#(0) \rho_{\beta\alpha'}^\#(0) \right) \\ + (i\hbar^{-1})^2 \int_0^t \sum_{\beta\beta'} \left\{ \rho_{\alpha\beta}^\#(0) e^{i\hbar^{-1}(E_\beta - E_{\beta'})t'} e^{i\hbar^{-1}(E_{\beta'} - E_{\alpha'})t} \mathcal{H}_{1\beta\beta'}^\#(0) \mathcal{H}_{1\beta'\alpha'}^\#(0) \right. \\ \left. - \mathcal{H}_{1\alpha\beta}^\#(0) \rho_{\beta\beta'}^\#(0) \mathcal{H}_{1\beta'\alpha'}^\#(0) e^{i\hbar^{-1}(E_\alpha - E_{\beta'})t} e^{i\hbar^{-1}(E_{\beta'} - E_{\alpha'})t} \mathcal{H}_{1\alpha\beta}^\#(0) \right. \\ \left. + \mathcal{H}_{1\alpha\beta}^\#(0) \mathcal{H}_{1\beta\beta'}^\#(0) \rho_{\beta'\alpha'}^\#(0) e^{i\hbar^{-1}(E_\alpha - E_{\beta'})t} e^{i\hbar^{-1}(E_{\beta'} - E_{\alpha'})t} \mathcal{H}_{1\alpha\beta}^\#(0) \right\} dt'$$

.../...

$$\begin{aligned}
& -\rho_{\beta\beta'}^{\#}(0) e^{i\hbar^{-1}(E_{\alpha}-E_{\beta})t'} e^{i\hbar^{-1}(E_{\beta'}-E_{\alpha'})t} \mathcal{H}_{1\alpha\beta}(t') \mathcal{H}_{1\beta'\alpha'}(t) \\
& -\rho_{\beta\beta'}^{\#}(0) e^{i\hbar^{-1}(E_{\alpha}-E_{\beta})t} e^{i\hbar^{-1}(E_{\beta'}-E_{\alpha'})t'} \mathcal{H}_{1\alpha\beta}(t) \mathcal{H}_{1\beta'\alpha'}(t') \\
& + \rho_{\beta'\alpha'}^{\#}(0) e^{i\hbar^{-1}(E_{\alpha}-E_{\beta})t} e^{i\hbar^{-1}(E_{\beta}-E_{\beta'})t'} \mathcal{H}_{1\alpha\beta}(t) \mathcal{H}_{1\beta\beta'}(t') \} dt'
\end{aligned}$$

On pose $\tau = t - t'$; $dt' = -d\tau$ en tenant compte du caractère stationnaire de la perturbation la moyenne aléatoire de cette expression devient :

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \rho_{\alpha\alpha'}^{\#}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} e^{i\hbar^{-1}(E_{\alpha}-E_{\beta}+E_{\beta'}-E_{\alpha'})t} \rho_{\beta\beta'}^{\#}(0) \\
&\times \left\{ \int_0^t \left[e^{-i\hbar^{-1}(E_{\alpha}-E_{\beta})\tau} G_{\beta'\alpha'\beta\alpha}(\tau) + e^{-i\hbar^{-1}(E_{\beta'}-E_{\alpha'})\tau} G_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\tau) \right. \right. \\
&\quad - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} e^{-i\hbar^{-1}(E_{\beta}-E_{\gamma})\tau} G_{\gamma\alpha'\gamma\beta'}(\tau) \\
&\quad \left. \left. - \delta_{\alpha'\beta'} \sum_{\gamma} e^{-i\hbar^{-1}(E_{\gamma}-E_{\beta})\tau} G_{\alpha\gamma\beta\gamma}(\tau) \right] d\tau \right\}
\end{aligned}$$

On a introduit les fonctions d'autocorrélation définies par :

$$(A-2) \quad G_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(\tau) = \langle \mathcal{H}_{1\alpha\alpha'}(t) \mathcal{H}_{1\beta\beta'}^*(t+\tau) \rangle = \langle \mathcal{H}_{1\alpha\alpha'}(t) \mathcal{H}_{1\beta'\beta}(t-\tau) \rangle$$

Pour des temps de mesure très supérieurs aux temps de corrélation on peut dans l'intégrale précédente remplacer t par 1^∞ et si $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \tau t \ll 1$ il est possible d'assimiler $\rho_{\beta\beta'}^{\#}(0)$ avec $\rho_{\beta\beta'}^{\#}(t)$. Dans ces conditions on obtient le système d'équations linéaires :

(A-3)

$$\frac{d}{dt} \rho_{\alpha\alpha'}^{\#}(t) = \sum_{\beta\beta'} e^{i\hbar^{-1}(E_{\alpha}-E_{\beta}+E_{\beta'}-E_{\alpha'})t} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \rho_{\beta\beta'}^{\#}(t)$$

.../...

avec

$$(A-4) \quad R_{\alpha\alpha',\beta\beta'} = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \left\{ e^{-i\hbar^{-1}(E_\alpha - E_\beta)\tau} G_{\beta\alpha',\beta\alpha}(\tau) + e^{-i\hbar^{-1}(E_{\beta'} - E_{\alpha'})\tau} G_{\alpha\beta\alpha',\beta'}(\tau) \right. \\ \left. - \delta_{\alpha\beta} \sum_\gamma e^{-i\hbar^{-1}(E_{\beta'} - E_\gamma)\tau} G_{\gamma\alpha'\gamma\beta'}(\tau) - \delta_{\alpha'\beta'} \sum_\gamma e^{-i\hbar^{-1}(E_\gamma - E_\beta)\tau} G_{\alpha\gamma\beta\gamma}(\tau) \right\}$$

Dans la représentation de HEINSENBERG on obtient :

(A-5)

$$\frac{d}{dt} \rho_{\alpha\alpha'}(t) = -i\hbar^{-1}(E_\alpha - E_{\alpha'}) \rho_{\alpha\alpha'}(t) + \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha',\beta\beta'} \rho_{\beta\beta'}(t)$$

La fonction de corrélation définie par l'équation II-2 :

$$G(t) = \text{tr} \{ I_x(t) I_x \} \quad \text{peut s'écrire :}$$

$$G(t) = \text{tr} \left\{ e^{i\hbar^{-1}H_0 t} I_x^\#(t) e^{-i\hbar^{-1}H_0 t} I_x \right\}$$

avec

$$I_x^\#(t) = e^{-i\hbar^{-1}H_0 t} I_x(t) e^{i\hbar^{-1}H_0 t}$$

obéissant à l'équation différentielle

$$\frac{dI_x^\#(t)}{dt} = i\hbar^{-1} \left[e^{-i\hbar^{-1}H_0 t} H_1(t) e^{i\hbar^{-1}H_0 t}, I_x^\#(t) \right]$$

qui en changeant i en $-i$ est identique à l'équation d'évolution de la matrice densité dans la représentation interaction. Il est alors possible de montrer comme précédemment que l'opérateur de spin vérifie :

$$\frac{d}{dt} I_{x\alpha\alpha'}(t) = i\hbar^{-1}(E_\alpha - E_{\alpha'}) I_{x\alpha\alpha'}(t) + \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha',\beta\beta'}^* I_{x\beta\beta'}(t)$$

en posant

$$(A-6) \quad \hbar^{-1}(E_\alpha - E_{\alpha'}) = \omega_{\alpha\alpha'}$$

$$\frac{d}{dt} I_{x\alpha\alpha'}(t) = i\omega_{\alpha\alpha'} I_{x\alpha\alpha'}(t) + \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha',\beta\beta'}^* I_{x\beta\beta'}(t)$$

C'est à partir de la solution sous forme asymptotique de cette équation valable pour $t \gg \tau_c$ (temps de corrélation caractéristique du

.../...

mouvement) qu'est calculée la fonction de forme de la courbe d'absorption $f(\omega - \omega_0)$ où ω_0 représente la fréquence centrale. Les propriétés de la théorie de la transformation de Fourier montrent que $f(\omega - \omega_0)$ est essentiellement caractérisée par le comportement de $G(t)$ pour $t \approx |\omega - \omega_0|^{-1}$. Comme il a été montré (voir formules II-9 et II-10) que $-R_e(R)$ détermine la largeur des raies du spectre, $f(\omega - \omega_0)$ a des contributions importantes pour $|\omega - \omega_0| \approx R_e(R)$ donc ce sont les temps de l'ordre de $t \approx |R_e(R)|^{-1}$ qui contribuent principalement à la forme de raie.

Si $|\tau_c R_e(R)| \ll 1$ la forme de raie sera essentiellement déterminée par les temps $t \gg \tau_c$.

Puisque d'autre part $I_m(R)$ détermine les déplacements en fréquence non séculaires qui font varier le centre du spectre depuis ω_0 jusqu'à $\omega_0 - I_m(R)$ les conditions énoncées précédemment ne sont applicables que si

$$|\tau_c I_m(R)| \ll 1$$

D'autre part on montrerait de la même façon que lorsque $|\tau_c I_m(R)| \ll 1$ les déplacements en fréquence non séculaires sont négligeables.

ANNEXE II : EXPRESSION DU TEMPS DE RELAXATION TRANSVERSAL $T_2^{-1}(I_z)$

Nous allons calculer la contribution à la relaxation provenant des termes séculaires ; des méthodes de calcul analogues à celle présentée ci-dessous permettraient d'obtenir les contributions pseudo-séculaires et non séculaires .

Le temps de relaxation transversal associé à la transition ZEEMAN électronique entre les états $|\alpha\rangle$ et $|\alpha'\rangle$, caractérisés par le même nombre quantique magnétique I_z , donné par la formule II-9 s'écrit :

$$T_2^{-1} = -R_e R_{\alpha\alpha',\alpha\alpha'} \quad \text{avec } R_{\alpha\alpha',\alpha\alpha'} \text{ exprimé à l'aide de la relation A-4 .}$$

Les termes séculaires de la matrice de relaxation proviennent des termes de l'Hamiltonien de spin comprenant des fonctions de spin en $S_z I_z$ soient les termes en $A_\lambda^{(2,0)}$ dans le système III-1, les termes correspondants de la matrice de relaxation s'expriment par :

$$-2 \int_0^\infty e^{-i\hbar^{-1}(E_\alpha - E_{\alpha'})\tau} G_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(\tau) d\tau = -2 J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(0)$$

$$G_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(\tau) = \langle \mathcal{H}_{1\alpha\alpha}(t) \mathcal{H}_{1\alpha'\alpha'}^*(t+\tau) \rangle$$

Si l'on pose $\hbar^{-1}(E_\alpha - E_\beta) = \omega_{\alpha\beta}$ pour les termes séculaires, $\omega = 0$.

$$\mathcal{H}_{1\alpha\alpha}(t) = \sum_{\lambda, m} (-1)^m F_\lambda^{(2, -m)} \left[\mathcal{D}_{0m}^2(\alpha\beta\gamma, t) - \langle \mathcal{D}_{0m}^2 \rangle \right] \langle \alpha | A_\lambda^{(2, 0)} | \alpha \rangle$$

avec

$$|\alpha\rangle = \left| \frac{1}{2}, I_z \right\rangle$$

$$\begin{aligned}
J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(0) &= \int_0^\infty \left\{ \sum_{\lambda,\lambda'} \sum_m \langle (-1)^m F_\lambda^{(2,-m)} (\mathcal{D}_{0m}^2(\alpha\beta\gamma,t) - \langle \mathcal{D}_{0m}^2 \rangle) A_{\lambda\alpha}^{(2,0)} \right. \\
&\quad \times \left. (-1)^m F_{\lambda'}^{*(2,-m)} (\mathcal{D}_{0m}^{2*}(\alpha\beta\gamma,t+\tau) - \langle \mathcal{D}_{0m}^2 \rangle) A_{\lambda'\alpha'}^{*(2,0)} \right\} d\tau \\
&= \sum_{\lambda,\lambda'} (-1)^m F_\lambda^{(2,-m)} A_{\lambda\alpha}^{(2,0)} F_{\lambda'}^{*(2,-m)} A_{\lambda'\alpha'}^{*(2,0)} \\
&\quad \times \int_0^\infty \left\{ \langle \mathcal{D}_{0m}^2(\alpha\beta\gamma,t) \mathcal{D}_{0m}^{2*}(\alpha\beta\gamma,t+\tau) \rangle - \langle \mathcal{D}_{0m}^2 \rangle^2 \right\} d\tau
\end{aligned}$$

Si l'on pose :

$$j_{\ell m}(\omega) = \int_0^\infty \left(\langle \mathcal{D}_{\ell m}^2(\alpha\beta\gamma,t) \mathcal{D}_{\ell m}^{2*}(\alpha\beta\gamma,t+\tau) \rangle - \langle \mathcal{D}_{\ell m}^2 \rangle^2 \right) e^{-i\omega\tau} d\tau$$

$$J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(0) = \sum_{\lambda,\lambda'} \sum_m F_\lambda^{(2,-m)} A_{\lambda\alpha}^{(2,0)} F_{\lambda'}^{*(2,-m)} A_{\lambda'\alpha'}^{*(2,0)} \times j_{0m}(0)$$

$$\begin{aligned}
J_{\alpha\alpha\alpha'\alpha'}(0) &= \left\{ \sum_m \left| F_{SI}^{(2,-m)} \right|^2 \times \frac{8}{3} \times \frac{1}{4} I_z^2 - \sum_m \operatorname{Re} F_{SI}^{(2,-m)} F_{BS}^{*(2,-m)} \right. \\
&\quad \times \left. \frac{8}{3} B_0 \times \frac{1}{2} I_z - \sum_m \left| F_{BS}^{(2,-m)} \right|^2 \times \frac{8}{3} \times \frac{1}{4} B_0^2 \right\} j_{0m}(0)
\end{aligned}$$

Cette expression et les expressions similaires concernant les termes pseudo-séculaires et non séculaires pour lesquelles les densités spectrales du mouvement sont des $J_{\ell m}(\omega_\pm)$ ou $J_{\ell m}(\omega_0)$ permettent d'exprimer la largeur de raie sous une forme quadratique en I_z (Formule III-8) dont les coefficients sont donnés par le système d'équations III-9.

ANNEXE III : CALCUL NUMÉRIQUE DES DENSITÉS SPECTRALES $J_{\ell m}(0)$ EN PHASE NÉMATIQUE PAR LA THÉORIE DE LA DIFFUSION .

A partir de l'équation III-19, il est possible de calculer $\tau_{L\ell m}$ en fonction des éléments de matrice définissant l'équation différentielle (III-15) à laquelle obéissent les solutions de l'équation de diffusion .

Les éléments de cette matrice $(R_{\ell m})_{LL'}$, dépendent du paramètre λ , relatif au potentiel d'orientation moléculaire, et de l'anisotropie de réorientation : $D_{//}/D_{\perp}$. Pour un potentiel d'orientation $U_S = \lambda^2 \cos^2 \beta_S$ les éléments de la matrice, $(R_{\ell m})_{LL'}$, s'écrivent :

termes en $L' = L$:

$$-L(L+1) + 2\lambda^2 \frac{(L(L+1) - 3\ell^2)(L(L+1) - 3m^2)}{(2L-1)L(L+1)(2L+3)} + m^2 \left(1 - \frac{D_{//}}{D_{\perp}}\right)$$

termes en $L' = L + 1$:

$$- 2\lambda^2 \frac{m\ell(L-2) \left[(L-\ell+1)(L+\ell+1)(L-m+1)(L+m+1) \right]^{1/2}}{L(L+1)(2L+3)(L+2)}$$

termes en $L' = L + 2$:

$$- 2\lambda^2 L \frac{\left[(L-\ell+2)(L-\ell+1)(L+\ell+2)(L+\ell+1)(L-m+2)(L-m+1)(L+m+2)(L+m+1) \right]^{1/2}}{(L+1)(2L+3)(L+2)(2L+5)}$$

termes en $L' = L - 1$:

$$2\lambda^2 \frac{m\ell(L+3) \left[(L-\ell)(L+\ell)(L-m)(L+m) \right]^{1/2}}{(L-1)L(L+1)(2L-1)}$$

.../...

termes en $L' = L - 2$:

$$+ 2\lambda^2(L+1) \frac{\left[(L-2)(L-3)(L+2)(L+3)(L-m)(L-m-1)(L+m)(L+m-1) \right]^{1/2}}{(2L-3)(2L-1)L(L-1)}$$

L'inversion de la matrice $(R_{\ell m})_{LL}$, permet de calculer les éléments $R_{\ell m}^{L2} / |R_{\ell m}|$ donc d'obtenir numériquement en fonction de λ les temps de corrélation $\tau_{L\ell m}$.

Afin d'obtenir les densités spectrales correspondantes $j_{\ell m}^{(0)}$ pour diverses valeurs du paramètre d'ordre $\langle P_2(\cos \beta_s) \rangle$ il est nécessaire (voir formule III-18) de connaître les valeurs, en fonction de λ , des paramètres d'ordre $\langle P_L(\cos \beta_s) \rangle$ pour $L = 2, 4, 6$ et 8 . Ce calcul s'effectue en résolvant numériquement l'équation :

$$\langle P_L(\cos \beta_s) \rangle = \frac{\int P_L(\cos \beta_s) e^{-\lambda^2 \cos^2 \beta_s / kT} d(\cos \beta_s)}{\int e^{-\lambda^2 \cos^2 \beta_s / kT} d(\cos \beta_s)}$$

PROGRAMME D'INVERSION DE LA MATRICE $(R_{lm})_{LL}$

ET DU CALCUL DE τ_{Llm}

```

DIMENSION R(30,30),A(900),K1(30),K2(30)
REAL LA
9999 CONTINUE
TYPE 8
ACCEPT 2,L
8 FORMAT(////////1X,'L=')
TYPE 9
9 FORMAT(1X,'M=')
ACCEPT 2,M
TYPE 10
10 FORMAT(1X,'NOMBRE DE LIGNES DE LA MATRICE')
ACCEPT 2,NJ
TYPE 11
11 FORMAT(1X,'LAMBDA=')
ACCEPT 17,LA
TYPE 12
12 FORMAT(1X,'BETA')
ACCEPT 17,BE
17 FORMAT(F)
2 FORMAT(I)
DO100J=1,NJ
DO100I=1,NJ
100 R(I,J)=0.0
WRITE(3,5)L,M,LA,BE
DO200J=1,NJ
IU=(J*(J+1)-3*L*L)*(J*(J+1)-3*M*M)
IV=(2*J-1)*J*(J+1)*(2*J+3)
U=FLOAT(IU)
V=FLOAT(IV)
R(J,J)=-FLOAT(J)*(FLOAT(J)+1,)+2.*LA*LA*U/V
R(J,J)=R(J,J)+FLOAT(M)*FLOAT(M)*(1.-BE)
IF(J.EQ.20)GOTO201
IU=(J-L+1)*(J+L+1)*(J-M+1)*(J+M+1)
U=FLOAT(IU)
U=SQRT(U)
IV=J*(J+1)*(2*J+3)*(J+2)
V=FLOAT(IV)
W=-2.*LA*LA*FLOAT(M)*FLOAT(L)*(FLOAT(J)-2,.)
R(J,J+1)=W*U/V
IF(J.EQ.19)GOTO201
IU=(J-L+2)*(J-L+1)*(J+L+2)*(J+L+1)*(J-M+2)*(J-M+1)*(J+M+2)*(J+M+1)
U=FLOAT(IU)
U=SQRT(U)
IV=(J+1)*(2*J+3)*(J+2)*(2*J+5)
V=FLOAT(IV)
W=-2.*LA*LA*FLOAT(J)
R(J,J+2)=W*U/V
201 IF(J.EQ.1)GOTO200
IU=(J-L)*(J+L)*(J-M)*(J+M)
U=FLOAT(IU)
U=SQRT(U)
IV=(J-1)*J*(J+1)*(2*J-1)
V=FLOAT(IV)
W=2.*LA*LA*FLOAT(M)*FLOAT(L)*(FLOAT(J)+3,.)
R(J,J-1)=W*U/V
IF(J.EQ.2)GOTO200
IU=(J-L)*(J-L-1)*(J+L)*(J+L-1)*(J-M)*(J-M-1)*(J+M)*(J+M-1)
U=FLOAT(IU)
U=SQRT(U)
IV=(2*J-3)*(2*J-1)*J*(J-1)

```

```

V=FLOAT(IV)
W=2.*LA*LA*(FLOAT(J)+1.)
R(J,J-2)=W*U/V
200 CONTINUE
DO 210 I=1,NJ
210 WRITE(3,6) (R(I,J),J=1,NJ)
WRITE(3,7)
7 FORMAT(//////////)
6 FORMAT(10(1X,E10,2))

```

C
C
C

```

INVERSION DE LA MATRICE

K=1
DO300J=1,NJ
DO300I=1,NJ
A(K)=R(I,J)
K=K+1
300 CONTINUE
CALLMINV(A,NJ,DET,K1,K2)
K=1
DO350J=1,NJ
DO350I=1,NJ
R(I,J)=A(K)
K=K+1
350 CONTINUE
DO 310 I=1,NJ
310 WRITE(3,6) (R(I,J),J=1,NJ)

```

C
C
C

```

IMPRESSION DES RESULTATS

WRITE(3,1)
1 FORMAT(1H1)
WRITE(5,3)DET
3 FORMAT(///1X,'DETERMINANT ',E14.7//)
U=R(2,2)
V=R(2,4)
W=R(2,6)
X=R(2,8)
WRITE(5,4)U,V,W,X
4 FORMAT(///1X,'R(2,2)',5X,E14.7/1X,'R(2,4)',5X,E14.7/1X,'R(2,6)',5X
1,E14.7/1X,'R(2,8)',5X,E14.7)
WRITE(3,7)
TYPE 13
ACCEPT 2,NC
IF (NC.EQ.1) GOTO 9999
9000 STOP
13 FORMAT(//1X,'TAPER 1 SI VOUS DESIREZ UN AUTRE CALCUL SINON 0')
5 FORMAT(////,2X,'L ',15,5X,'M ',15,5X,'LAMBDA ',E15.8//,
+2X,'BETA ',E15.8//)

```

```

END
SUBROUTINE MINV(A,N,D,L,M)
DIMENSIONA(1),L(1),M(1)
D=1.0
NK=-N
DO80K=1,N
NK=NK+N
L(K)=K
M(K)=K
KK=NK+K

```

```

      BIGA=A(KK)
      DO20J=K,N
      IZ=N*(J-1)
      DO20I=K,N
      IJ=IZ+I
10  IF(ABS(BIGA)-ABS(A(IJ))) 15,20,20
15  BIGA=A(IJ)
      L(K)=I
      M(K)=J
20  CONTINUE
      J=L(K)
      IF(J-K)35,35,25
25  KI=K-N
      DO30I=1,N
      KI=KI+N
      HOLD=-A(KI)
      JI=KI-K+J
      A(KI)=A(JI)
30  A(JI)=HOLD
35  I=M(K)
      IF(I-K)45,45,38
38  JP=N*(I-1)
      DO40J=1,N
      JK=NK+J
      JI=JP+J
      HOLD=-A(JK)
      A(JK)=A(JI)
40  A(JI)=HOLD
45  IF(BIGA)43,46,43
46  D=0.
      RETURN
43  DO55I=1,N
      IF(I-K)50,55,50
50  IK=NK+I
      A(IK)=A(IK)/(-BIGA)
55  CONTINUE
      DO65I=1,N
      IK=NK+I
      HOLD=A(IK)
      IJ=I-N
      DO65J=1,N
      IJ=IJ+N
      IF(I-K)60,65,60
60  IF(J-K)62,65,62
62  KJ=IJ-I+K
      A(IJ)=HOLD*A(KJ)+A(IJ)
65  CONTINUE
      KJ=K-N
      DO75J=1,N
      KJ=KJ+N
      IF(J-K)70,75,70
70  A(KJ)=A(KJ)/BIGA
75  CONTINUE
      D=D*BIGA
      A(KK)=1.0/BIGA
80  CONTINUE
      K=N
100 K=K-1
      IF(K)150,150,105
105 I=L(K)

```

IF(I-K)120,120,108

108 JQ=N*(K-1)

JR=N*(I-1)

DO110J=1,N

JK=JQ+J

HOLD=A(JK)

JI=JR+J

A(JK)=-A(JI)

110 A(JI)=HOLD

120 J=N(K)

IF(J-K)100,100,125

125 KI=K-N

DO130I=1,N

KI=KI+N

HOLD=A(KI)

JI=KI-K+J

A(KI)=-A(JI)

130 A(JI)=HOLD

GOTO100

150 RETURN

END

PROGRAMME DU CALCUL DE $\langle P_L(\cos \beta_S) \rangle$ POUR UN POTENTIEL
D'ORIENTATION DE LA FORME $U_S = \lambda^2 \cos^2 \beta_S$.

```

COMMON RL
EXTERNAL H1,H2,H3,H4,H5
TYPE1
ACCEPT2,RL1
TYPE7
ACCEPT2,RL2
TYPE8
ACCEPT2,PRL
L=(RL2-RL1)/PRL+1
BS=3.1415926
BI=0.0
TYPE3
ACCEPT5,NORD
TYPE4
ACCEPT5,NHX
TYPE9

C
DO 100 I=1,L
  RI=(FLOAT(I-1))*PRL+RL1
C
C  CALCUL DES INTEGRALES .
C
  CALL INTGAU(H1,BI,BS,NORD,NHX,RI1,I1)
  IF(I1.NE.0) GOTO 200
  CALL INTGAU(H2,BI,BS,NORD,NHX,RI2,I2)
  IF(I2.NE.0) GOTO 300
  CALL INTGAU(H3,BI,BS,NORD,NHX,RI3,I3)
  IF(I3.NE.0) GOTO 400
  CALL INTGAU(H4,BI,BS,NORD,NHX,RI4,I4)
  IF(I4.NE.0) GOTO 500
  CALL INTGAU(H5,BI,BS,NORD,NHX,RI5,I5)
  IF(I5.NE.0) GOTO 600
  P2=(-1./2.)+(3./2.)*(RI1/RI2)
  P4=(3./8.)+(35./8.)*(RI3/RI2)-(30./8.)*(RI1/RI2)
  P6=((231./16.)*(RI4/RI2))-((315./16.)*(RI3/RI2))
  P6=P6+((105./16.)*(RI1/RI2))-(5./16.)
  P8=(35./128.)+((6435./128.)*(RI5/RI2))-((12012./128.)*(RI4/RI2))
  P8=P8+((6930./128.)*(RI3/RI2))-((1260./128.)*(RI1/RI2))
  TYPE6,RL,P2,P4,P6,P8
100 CONTINUE
  STOP
C
  GOTO 700
200 TYPE 10
  STOP
300 TYPE 20
  STOP
400 TYPE 30
  STOP
500 TYPE 40
  STOP
600 TYPE 50
  STOP
700 CONTINUE

C
C  FORMATS .
C
1 FORMAT(//////1X,'VALEUR INITIALE DE LAMBDA')
2 FORMAT(F)
3 FORMAT(1X,'ORDRE DE LA METHODE (COMPRIS ENTRE 1 ET 8)')
```

```

4 FORMAT(1X,'NOMBRE DE POINTS POUR L'INTEGRATION ')
5 FORMAT(I)
6 FORMAT(3X,E11.4,3X,E11.4,3X,E11.4,3X,E11.4,3X,E11.4)
9 FORMAT(///5X,'LAMBDA',9X,'<P2>',10X,'<P4>',10X,'<P6>',10X,'<P8>')
7 FORMAT(1X,'VALEUR FINALE DE LAMBDA')
8 FORMAT(1X,'PAS DE VARIATION DE LAMBDA')
10 FORMAT(//4X,'....ERREUR DANS RI1....'//)
20 FORMAT(//4X,'....ERREUR DANS RI2....'//)
30 FORMAT(//4X,'....ERREUR DANS RI3....'//)
40 FORMAT(//4X,'....ERREUR DANS RI4....'//)
50 FORMAT(//4X,'....ERREUR DANS RI5....'//)
END

```

C
C
C
C

```

FUNCTION H1(X)
COMMON Y
H1=COS(X)**2*F(X,Y)
RETURN
END

```

C

```

FUNCTION H2(X)
COMMON Y
H2=F(X,Y)
RETURN
END

```

C

```

FUNCTION H3(X)
COMMON Y
H3=COS(X)**4*F(X,Y)
RETURN
END

```

C

```

FUNCTION H4(X)
COMMON Y
H4=(COS(X)**6)*F(X,Y)
RETURN
END

```

C

```

FUNCTION H5(X)
COMMON Y
H5=(COS(X)**8)*F(X,Y)
RETURN
END

```

C

```

FUNCTION F(X,Y)
U=G(X,Y)
F=SIN(X)*EXP(U)
RETURN
END

```

C
C
C
C

```

SUBROUTINE INTGAU(FONC,AX,BX,NORD,NHX,RESULT,ITEST)

```

C

C*****

C

C CALCUL D'UNE INTEGRALE SIMPLE PAR LA METHODE DE "GAUSS".

```

C
C RESULT = SOMME DE FONC(X) , SUR ( AX - BX ) .
C FONC EST UNE FONCTION REELLE A UNE VARIABLE .
C NORD EST L'ORDRE DE LA METHODE ( 1 <= NORD <= 8 ) .
C NHX EST LE NOMBRE D'INTERVALLES D'INTEGRATION SUIVANT X .
C ITEST EST UN TEST D'ERREUR .
C ( LE RESULTAT EST ACCEPTABLE SI 'ITEST = 0' )
C
C*****
C
C DIMENSION X(0/8,1/8),H(0/8,1/8)
C
C DATA X(0,1),X(1,1) /-0.57735,0.57735/
C DATA X(0,2),X(1,2),X(2,2) /-0.774597,0.0,0.774597/
C DATA X(0,3),X(1,3),X(2,3),X(3,3) /-0.86113631,-0.33998104,0.339981
C *04,0.86113631/
C DATA (X(1,4), I=0,4) /-0.90617984,-0.53846931,0.0,0.53846931,0.906
C *17984/
C DATA (X(1,5), I=0,5) /-0.93246951,-0.66120939,-0.23861919,0.238619
C *19,0.66120939,0.93246951/
C DATA (X(1,6), I=0,6) /-0.94910791,-0.74153118,-0.40584515,0.0,
C *0.40584515,0.74153118,0.94910791/
C DATA (X(1,7), I=0,7) /-0.96028985,-0.79666647,-0.52553241,-0.18343
C *464,0.18343464,0.52553241,0.79666647,0.96028985/
C DATA (X(1,8), I=0,8) /-0.96816023,-0.83603110,-0.61337143,-0.32425
C *343,0.0,0.32425343,0.61337143,0.83603110,0.96816023/
C
C DATA H(0,1),H(1,1) /1.0,1.0/
C DATA H(0,2),H(1,2),H(2,2) /0.555556,0.888889,0.555556/
C DATA (H(1,3), I=0,3) /0.34785484,0.65214515,0.65214515,0.34785484/
C DATA (H(1,4), I=0,4) /0.23692688,0.47862867,0.56888889,0.47862867,
C *0.23692688/
C DATA (H(1,5), I=0,5) /0.17132449,0.36076157,0.46791393,0.46791393,
C *0.36076157,0.17132449/
C DATA (H(1,6), I=0,6) /0.12948496,0.27970539,0.38183005,0.41795919,
C *0.38183005,0.27970539,0.12948496/
C DATA (H(1,7), I=0,7) /0.10122854,0.22238103,0.31370665,0.36268378,
C *0.36268378,0.31370665,0.22238103,0.10122854/
C DATA (H(1,8), I=0,8) /0.08127438,0.18064816,0.26061070,0.31234708,
C *0.33023936,0.31234708,0.26061070,0.18064816,0.08127438/
C
C RESINT = 0.0
C ITEST=0
C IF( (NORD .GE. 1) .AND. (NORD .LE. 8) ) GOTO 20
C ITEST=1
C WRITE(3,7007)
C 7007 FORMAT(/8X,'.... ORDRE DEMANDE HORS BORNES',/
C *8X,'TERMINE SANS CALCUL .....'/)
C RETURN
C
C 20 CONTINUE
C IF(AX .LE. BX) GOTO 10
C ITEST=1
C WRITE(3,7000)
C 7000 FORMAT(/8X,'.... ERREUR DE BORNES '/8X,'TERMINE SANS CALCUL .....
C *.'/)
C RETURN
C
C 10 CONTINUE

```



```

PAX=(BX-AX)/FLOAT(NIX)
AAX=AX
55 BBX=AAX+PAX
DO 51 I=0,NORD
TX=(PAX*X(I,NORD)+(BBX+AAX))/2.0
C
999 RESINT = RESINT + H(I,NORD)*FONC(TX)
C
51 CONTINUE
IF(ABS(BBX-BX) .LE. 1.E-06) GOTO 56
AAX=BBX
GOTO 55
56 CONTINUE
C
RESULT = PAX*RESINT/2.0
C
RETURN
END
C
C#####

```

ANNEXE IV : SIMULATION DE RAIES ENVELOPPES, DE SPECTRES DE R.P.E., DE RADICAUX NITROXYDES DISSOUS EN MILIEU LIQUIDE .

Soit le cas où les trois raies "enveloppes" des spectres de R.P.E. des radicaux nitroxydes proviennent de la structure hyperfine, non ou partiellement résolue, due au couplage de l'électron avec les douze protons des groupements méthyles . La détermination des coefficients de largeur de raie se faisant à partir de la largeur de ces raies sous-jacentes considérées comme homogènes, il est nécessaire de relier l'amplitude relative des trois raies "enveloppes" à la largeur des raies qui les composent . Ceci est réalisé en supposant que ces raies sous-jacentes sont de forme Lorentzienne et qu'évidemment chacun des trois groupes de raies comprend le même nombre de spins électroniques .

Cette condition si l'on écrit la dérivée de la raie enveloppe sous la forme d'une somme de composantes Lorentziennes :

$$Y(J) = \sum_I \frac{K(I) F(J) [L(I) - X]}{[B(J) + [L(I) - X]^2]^2}$$

est réalisée lorsque $\frac{F(J)}{\sqrt{B(J)}} = \text{Cte} .$

A l'aide de l'ordinateur il suffit de simuler chacune des trois raies enveloppes $Y(J)$ jusqu'à obtenir la concordance entre le spectre expérimental et le spectre simulé .

PROGRAMME DE SIMULATION DES RAIES ENVELOPPES
DU SPECTRE DE R.P.E. D'UN RADICAL NITROXYDE

LIS

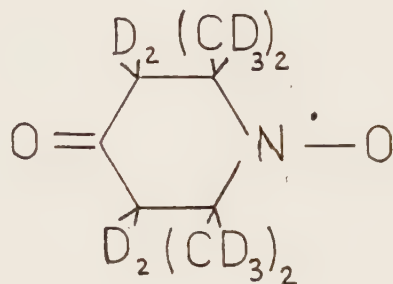
```

10 DIM K(25),L(25),F(25),B(25)
20 READ N,M
30 FOR I=1 TO N
40 READ K(I),L(I)
50 NEXT I
60 FOR J=1 TO M
70 READ B(J),F(J)
80 NEXT J
100 PRINT "J INFERIEUR="; INPUT M1; PRINT "J SUPERIEUR="; INPUT M2
110 FOR J=M1 TO M2
120 Y2=0
130 X2=0
134 PRINT \PRINT
135 PRINT "B("J")="B(J),"F("J")=" F(J)
136 PRINT \PRINT
150 FOR X=0 TO 200 STEP 2
160 GOSUB 500
170 NEXT X
175 GOTO 235
180 FOR X=61 TO 139
190 GOSUB 500
200 NEXT X
210 FOR X=140 TO 200 STEP 2
220 GOSUB 500
230 NEXT X
235 PRINT \PRINT
240 PRINT "X MAX="X2,"Y MAX="Y2
245 PRINT "*****" \PRINT \PRINT
250 NEXT J
255 GOTO 60
290 DATA 13,4
300 DATA 2,22,24,50,132,30,447,110,990,140,1584,170,1343,200
310 DATA 1534,230,990,260,443,290,130,320,24,350,2,330
320 DATA 862,2.555,397,2.607,933,2.659
330 DATA 973,2.711,1007,2.762,1245,2.814
340 DATA 1234,2.866,1123,2.917,1930,3.373,7913,7.745
500 Y1=0
510 FOR I=1 TO N
520 Y1=Y1+K(I)*F(J)*(L(I)-X)/(B(J)+(L(I)-X)^2)^2
530 NEXT I
540 IF Y2>Y1 GOTO 570
550 Y2=Y1
560 X2=X
570 PRINT X,Y1
580 RETURN
590 END

```

ANNEXE V : UTILISATION DE SONDES RADICALAIRES DEUTÉRÉES .

En collaboration avec Monsieur C. FABRE , nous avons synthétisé le radical TANO deutéré :



Les spectres de R.P.E. de ce radical possèdent trois raies principales dues au couplage hyperfin du noyau d'azote (Figure III-8b) beaucoup plus étroites que les raies du spectre du radical non deutéré . Par exemple la largeur de la raie centrale pour le radical non deutéré dissous dans le D.M.F. à 253 K est de 0,5 Gs alors que dans les mêmes conditions la largeur de la raie centrale du radical deutéré n'est que de 0,23 Gs . Cette plus grande finesse des raies enveloppes, qui provient de la faible interaction hyperfine due aux noyaux de deutérium des groupements - CD₃, permet de déterminer avec plus de précision, sur les spectres expérimentaux les très faibles élargissements sélectifs provenant des termes B et C lorsque les densités spectrales non séculaires apportent une contribution non négligeable à la relaxation électronique .

L'étude de l'anisotropie de réorientation des sondes deutérées, dissoutes dans le D.M.F. et l'éthanol confirme les résultats obtenus (paragraphes III-3-A-b et c) pour les sondes protonées . Aux hautes températures cependant la divergence des mouvements moléculaires par rapport à une simple théorie de la diffusion du type de DEBYE se traduit par la détermination d'une valeur du coefficient empirique ε (voir paragraphe III-3-A-c) égale à 3 ; valeur qui est légèrement différente de celle $\varepsilon = 4$ déterminée pour le TANO protoné . Cette divergence provient de l'incertitude expérimentale sur les valeurs de B et C pour une réorientation rapide du radical protoné .

ANNEXE VI : CALCUL DES PARAMÈTRES D'ORDRE $\langle P_2(\cos\beta) \rangle$ ET $\langle P_4(\cos\beta) \rangle$ EN PRÉSENCE D'UN POTENTIEL D'ORIENTATION DE LA FORME :

$$U = \bar{U}_2 (\bar{P}_2 P_2 + \lambda \bar{P}_4 P_4) \quad (*)$$

Les paramètres d'ordre sont obtenus en résolvant numériquement les équations III-27 :

$$\langle P_L(x) \rangle = \frac{\int_0^1 P_L(x) e^{-U(x)/kT} dx}{\int_0^1 e^{-U(x)/kT} dx}$$

avec $x = \cos \beta$

En posant $\frac{U(x)}{kT} = -\alpha (P_2 P_2 + \lambda P_4 P_4)$ pour diverses valeurs de α et de λ le principe du calcul de $\langle P_L(x) \rangle$ consiste à minimiser la fonction :

$$\Delta(Y_1, Y_2) = W_2^2(Y_1, Y_2) + W_4^2(Y_1, Y_2)$$

dans laquelle :

$$W_2(Y_1, Y_2) = Y_1 - \frac{\int_0^1 P_2(x) e^{-U(x; Y_1, Y_2)/kT} dx}{\int_0^1 e^{-U(x; Y_1, Y_2)/kT} dx}$$

$$W_4(Y_1, Y_2) = Y_2 - \frac{\int_0^1 P_4(x) e^{-U(x; Y_1, Y_2)/kT} dx}{\int_0^1 e^{-U(x; Y_1, Y_2)/kT} dx}$$

Cette minimisation d'une fonction à deux variables est effectuée à l'aide de la méthode SIMPLEX [4] .

Pour le couple (Y_{10}, Y_{20}) qui minimise effectivement la fonction $\Delta(Y_1, Y_2)$ on a :

$$Y_{10} = \langle P_2 \rangle \quad ; \quad Y_{20} = \langle P_4 \rangle$$

La transition nématique-isotrope étant du premier ordre elle a lieu lorsque la fonction d'HELMOLTZ pour l'énergie libre d'orientation ΔF change de signe :

$$\frac{\Delta F}{NkT\alpha} = \sum_L \frac{\overline{u_L}}{\alpha} P_L^2 - \frac{1}{\alpha} \text{Log} \int_0^1 e^{-U(x)/kT} dx$$

où N est la constante d'Avogadro ; et R la constante des gaz parfaits .

(*) Ce programme est dérivé de celui écrit originèlement par G.R. LUCKHURST et que S. JEN a appliqué à l'étude de diverses mésophases . Je remercie le Docteur S. JEN qui a bien voulu me confier les "listing" du calcul numérique de $\overline{P}_2$ et $\overline{P}_4$.

PROGRAMME DE CALCUL DE $\langle P_2(\cos\beta) \rangle$ et $\langle P_4(\cos\beta) \rangle$
 EN PRESENCE D'UN POTENTIEL D'ORIENTATION DE LA FORME

$$U = \bar{u}_2(P_2P_2 + \lambda P_4P_4)$$

C
C
C

MOLECULAR-FIELD THEORY CALCULATION OF NEMATIC LIQUID CRYSTAL

```

DIMENSION X(3,3),E(3),CX(3),XI(3),XII(3),XH(3),Y(3)
EXTERNAL FUNC1
EXTERNAL FUNC2
EXTERNAL FUNC3
REAL LAMBDA
COMMON ALPHA,LAMBDA,P2,P4,VALP2,VALP4
2 WRITE(5,4444)
4444 FORMAT(/4X' VALEURS DE ALPHA DE LAMBDA ET DU PAS VALP2 VALP4'//)
READ(5,4)ALPHA,LAMBDA,PAS,VALP2,VALP4
4 FORMAT(5F)
IF(ALPHA)3,1001,3
3 CONTINUE
ERROR=.0000001
1 WRITE(5,5)ERROR,LAMBDA,ALPHA
5 FORMAT(4X,'ERROR=',E15.8/,4X,'LAMBDA=',E15.8/,4X,'ALPHA='
1E15.8//)
PERR=100.
A=.7
D=.5
X(1,1)=A
X(1,2)=1.01*A
X(2,1)=.99*A
X(2,2)=D
X(3,1)=1.01*D
X(3,2)=.99*D
70 DO 52 I=1,3
P2=X(1,1)
P4=X(1,2)
CALL SIMPSON (FUNC1,0.,1.,.00001,8,SI1,R1,N1,IE1)
CALL SIMPSON (FUNC2,0.,1.,.00001,8,SI2,R2,N2,IE2)
CALL SIMPSON (FUNC3,0.,1.,.00001,8,SI3,R3,N3,IE3)
Y(I)=(35.*R1/(8.*R3)-15.*R2/(4.*R3)+3./8,-P4)**2+(3.*R2/(2.*R3)-1.
1/2.-P2)**2
52 CONTINUE
DO 90 I=1,3
E(I)=0.
E(I)=E(I)+Y(I)
90 CONTINUE
100 EMAX=0.
EMIN=1000000.
DO 140 I=1,3
IF(EMAX-E(I))110,120,120
110 EMAX=E(I)
IMAX=I
120 IF(EMIN-E(I))140,140,130
130 EMIN=E(I)
IMIN=I
140 CONTINUE
IF(EMAX-EMIN-ERROR)600,600,620
600 IF(PERR-ERROR)610,610,620
610 WRITE(5,240)IMIN,(X(IMIN,K),K=1,2)
240 FORMAT(2X,I2,4X,2E15.8)
WRITE(5,250)EMIN
250 FORMAT(4X,'ABSOLUTE ERROR = ',E15.8)
DO 510 I=1,3

```



```

WRITE(5,520)I,(X(1,K),K=1,2)
520 FORMAT(2X,I2,4X,2E15.8)
510 CONTINUE
GOTO1010
620 PERR=EMAX-EMIN
DO 160 K=1,2
CX(K)=0.
DO 150 I=1,3
150 CX(K)=CX(K)+X(I,K)
160 CX(K)=(CX(K)-X(IMAX,K))/2.
DO 170 K=1,2
170 XI(K)=2.*CX(K)-X(IMAX,K)
EI=0.
P2=XI(1)
P4=XI(2)
CALL SIMPSON (FUNC1,0.,1.,.00001,8,SI1,R1,N1,IE1)
CALL SIMPSON (FUNC2,0.,1.,.00001,8,SI2,P2,N2,IE2)
CALL SIMPSON (FUNC3,0.,1.,.00001,8,SI3,R3,N3,IE3)
YY=(35.*R1/(8.*R3)-15.*R2/(4.*R3)+3./8.-P4)**2+(3.*R2/(2.*R3)-1./
12.-P2)**2
EI=EI+YY
IF(EI-EMIN)300,190,190
190 DO 200 I=1,3
IF(I-IMAX)210,200,210
210 IF(EI-E(I))200,200,400
200 CONTINUE
220 DO 230 K=1,2
230 X(IMAX,K)=XI(K)
E(IMAX)=EI
GOTO100
300 DO 310 K=1,2
310 XII(K)=2.*XI(K)-CX(K)
EII=0.
P2=XII(1)
P4=XII(2)
CALL SIMPSON (FUNC1,0.,1.,.00001,8,SI1,R1,N1,IE1)
CALL SIMPSON (FUNC2,0.,1.,.00001,8,SI2,P2,N2,IE2)
CALL SIMPSON (FUNC3,0.,1.,.00001,8,SI3,R3,N3,IE3)
YYY=(35.*R1/(8.*R3)-15.*R2/(4.*R3)+3./8.-P4)**2+(3.*R2/(2.*R3)-1./
12.-P2)**2
EII=EII+YYY
IF(EII-EMIN)330,220,220
330 DO 335 K=1,2
335 X(IMAX,K)=XII(K)
E(IMAX)=EII
GOTO100
400 IF(EI-EMAX)410,430,430
410 DO 420 K=1,2
420 X(IMAX,K)=XI(K)
430 DO 440 K=1,2
440 XH(K)=(X(IMAX,K)+CX(K))/2.
EH=0.
P2=XH(1)
P4=XH(2)
CALL SIMPSON (FUNC1,0.,1.,.00001,8,SI1,R1,N1,IE1)
CALL SIMPSON (FUNC2,0.,1.,.00001,8,SI2,P2,N2,IE2)
CALL SIMPSON (FUNC3,0.,1.,.00001,8,SI3,R3,N3,IE3)
YYYY=(35.*R1/(8.*R3)-15.*R2/(4.*R3)+3./8.-P4)**2+(3.*R2/(2.*R3)-1.
1/2.-P2)**2
EH=EH+YYYY

```

```

      IF(EH-EMAX)460,460,480
460 DO 470 K=1,2
470 X(IMAX,K)=XH(K)
      E(IMAX)=EH
      GOTO100
480 DO 500 I=1,3
      DO 490 K=1,2
490 X(I,K)=(X(I,K)+X(IMIN,K))/2.
500 CONTINUE
      GOTO70
1010 P2=X(IMIN,1)
      P4=X(IMIN,2)
      WRITE(5,4445) P2,P4
4445 FORMAT(/4X,'P2=',E15.8/,4X,'P4=',E15.8/)
      CALL STIMPSON(FUNC3,0.,1.,.00001,8,SI3,R3,N3,IE3)
      DELTAF=1./3.*(P2**2+LAMBDA*P4**2)-(ALOG(R3))/ALPHA
      WRITE(5,107)DELTAF
107 FORMAT(4X,'DELTAF = ',E15.8//)
      IF(DELTAF)1000,1000,1002
1000 ALPHA=ALPHA-PAS
      GOTO1
1002 WRITE(5,10)
10 FORMAT(////)
      GOTO2
1001 STOP
      END

```

C
C
C
C

```

      FUNCTION FUNC1(X)
      REAL LAMBDA
      COMMON ALPHA,LAMBDA,P2,P4,VALP2,VALP4
      U=2.*ALPHA*(VALP2*(3.*X*X-1.)/2.+LAMBDA*VALP4*(35.*X*X*X*X-30.
1*X*X+3.)/8.)/3.
      FUNC1=X*X*X*X*EXP(U)
      RETURN
      END

```

C
C
C
C

```

      FUNCTION FUNC2(X)
      REAL LAMBDA
      COMMON ALPHA,LAMBDA,P2,P4,VALP2,VALP4
      U=2.*ALPHA*(VALP2*(3.*X*X-1.)/2.+LAMBDA*VALP4*(35.*X*X*X*X-30.
1*X*X+3.)/8.)/3.
      FUNC2=X*X*EXP(U)
      RETURN
      END

```

C
C
C
C

```

      FUNCTION FUNC3(X)
      REAL LAMBDA
      COMMON ALPHA,LAMBDA,P2,P4,VALP2,VALP4
      U=2.*ALPHA*(VALP2*(3.*X*X-1.)/2.+LAMBDA*VALP4*(35.*X*X*X*X-30.
1*X*X+3.)/8.)/3.
      FUNC3=EXP(U)

```

RETURN
END

C
C
C
C

```

SUBROUTINE SIMPSON(F,A,B,DEL,IMAX,S11,S,N,IER)
  S11=.0
  S=.0
  N=0
  BA=B-A
  IF(BA)20,19,20
19 IER=1
  RETURN
20 IF(DEL)22,22,23
22 IER=2
  RETURN
23 IF(IMAX-1)24,24,25
24 IER=3
  RETURN
25 X=BA/2.+A
  NHALF=1
  SUMK=F(X)*BA*2./3.
  S=SUMK+(F(A)+F(B))*BA/6.
  DO28I=2,IMAX
  S11=S
  S=(S-SUMK/2.)/2.
  NHALF=NHALF*2
  ANHLF=1/NHALF
  FRSTX=A+(BA/ANHLF)/2.
  SUMK=F(FRSTX)
  XK=FRSTX
  KLAST=NHALF-1
  FINC=BA/ANHLF
  DO26K=1,KLAST
  XK=XK+FINC
26 SUMK=SUMK+F(XK)
  SUMK=SUMK*2.*BA/(3.*ANHLF)
  S=S+SUMK
27 IF(ABS(S-S11)-DEL)29,28,28
28 CONTINUE
  IER=4
  GOTO30
29 IER=0
30 N=2*NHALF
  RETURN
END

```

BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES

- [1] ABRAGAM A., Les principes du Magnétisme Nucléaire, P.U.F. Paris (1961)
- [2] WANG M.C., UHLENBECK G.E., Rev. Mod. Phys. 17, 323 (1945)
- [3] UHLENBECK G.E., ORNSTEIN L.S., Phys. Rev. 36, 823 (1930)
- [4] NELDER J.A., MEAD R., Comput. Journ. 7, 308 (1965)



